

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E
TECNOLOGIAS - UNACET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM**

MACIELE CRISTINA PEGORETTI MACHADO

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
ARGILAS BENTONÍTICAS APÓS PROCESSO DE
LIOFILIZAÇÃO**

Dissertação de Mestrado
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais da
Universidade do Extremo Sul
Catarinense - UNESC, como
requisito à obtenção do título de
Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Michael
Peterson

Coorientador: Prof. Dr. Tiago Elias
Allieve Frizon

**CRICIÚMA
2016**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

M149e Machado, Maciele Cristina Pegoretti.

Estudo do comportamento e caracterização de argilas bentoníticas após processo de liofilização / Maciele Cristina Pegoretti Machado. - 2016.

85 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2016.

Orientação: Michael Peterson.

Coorientação: Tiago Elias Allieve Frizon.

1. Bentonita. 2. Secagem por congelação. 3. Bentonita – Capacidade de inchamento. 4. Argila. I. Título.

CDD 23. ed. 620.191

Maciele Cristina Pegoretti Machado


“Estudo do comportamento e caracterização de argilas bentoníticas após processo de liofilização”.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 15 de julho de 2016.

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC


Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC


Prof. Dr. Lucas Dominguini
Instituto Federal de Santa Catarina

À minha família: meus pais,
Joaquim e Lourdes e meus filhos
Letícia e Lucas por todo amor e
apoio que recebi.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Joaquim e Lourdes, pela incondicional ajuda e apoio nesses dois anos e em toda minha trajetória, pois não mediram esforços para que eu chegasse até aqui.

Aos meus filhos, Letícia e Lucas, que mesmo sem entenderem a dimensão da minha ausência em suas vidas no decorrer desses anos de estudo, sempre conseguiram, na medida do entendimento deles, compreender e aceitar com um amor incondicional essa ausência.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Michael Peterson, pelo apoio, oportunidade de um projeto desafiador, por todo o suporte e disponibilidade, orientações e ensinamentos em tão pouco tempo de projeto.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Tiago Elias Allievi Frizon, pela disponibilidade e apoio.

A aluna Jamile Thön Langbehn, pela incansável ajuda, apoio, ideias, sugestões em todas as etapas deste projeto e no decorrer do meu mestrado.

A Ma Camila Machado de Oliveira, por estar solícita a este projeto.

À empresa Torrecid do Brasil Ltda., por gentilmente ter cedido as amostras de bentonitas.

A todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte desta fase da minha vida e contribuíram para a concretização deste trabalho, cujos nomes não figuram neste texto, mas estão presentes na memória e principalmente no coração.

A Deus, pois sem fé nada disso teria acontecido.

“Excelência é uma habilidade conquistada através de treinamento e prática. Nós somos aquilo que fazemos repetidamente. Excelência, então, não é um ato, mas um hábito.”

Aristóteles

RESUMO

Bentonita é um tipo de argila composta principalmente de montmorilonita. Possui excelentes propriedades de adsorção e como principais características a alta capacidade de troca catiônica, capacidade de inchamento, grande área superficial e baixa condutividade hidráulica. A bentonita é utilizada como matéria-prima em mais de 40 aplicações industriais. É um mineral de três camadas com duas folhas de sílica tetraédrica junto a uma folha octaédrica central, moléculas de água e os cátions permutáveis ocupam o espaço entre as camadas. O processo de liofilização consiste na secagem de um produto passando pela etapa de sublimação para remoção da água contida utilizando baixa pressão e impedindo qualquer atividade biológica e reações químicas. Ele é eficiente em características como contração do produto, perda de voláteis, decomposição térmica, ações enzimáticas e desnaturação de proteínas, se comparado com outros meios de desidratação, ou seja, mantém a integridade do produto. Neste trabalho foi avaliado o comportamento e a caracterização de bentonita sódica mais ativa que possui capacidade de troca catiônica de 152 meq/100g e sódica menos ativa capacidade de troca catiônica de 94 meq/100g antes e após o processo de liofilização. Foram feitas análises químicas e mineralógicas e também de capacidade de troca catiônica, análise microbiológica, espectroscopia de infravermelho (FTIR), capacidade de inchamento. Observou-se um aumento significativo da capacidade de inchamento da bentonita mais ativa liofilizada em comparação à padrão de aproximadamente 32%. Os valores elevados da troca catiônica e inchamento justificam a utilização da bentonita em cosméticos.

Palavras-chave: Bentonita. Liofilização. Caracterização. Troca Catiônica. Inchamento.

ABSTRACT

Bentonite is a type of clay composed mainly of montmorillonite, shows excellent properties of adsorption and main features, high cation exchange capacity, swelling capacity, large surface area and low hydraulic conductivity. Bentonite is used as a raw material and over 40 industrial applications. It is a three-layers material with two sheets of tetrahedral silica together with a central octahedral sheet, water molecules and exchangeable cations in the space between the layers. The lyophilization process is a drying process of a product through a sublimation step for removing water using low pressure. This process prevents any biological activity and chemical reactions. The lyophilization process is effective in product shrinkage, loss of volatiles, thermal decomposition, enzymatic activities and protein denaturation as compared to other drying means, as it maintains the integrity of the product. This study evaluated the behavior and characterization of more active sodium bentonite which has cation exchange capacity of 152 meq / 100g and less active sodium cation exchange capacity of 94 meq / 100g before and after the lyophilization process. Chemical and mineralogical analyzes were made, besides, cation exchange capacity, microbiological analysis, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and swelling capacity was observed. Was observed a significant increase on swelling capacity of the more active freeze-dried bentonite in comparison to the standard of approximately 32%. The high levels of cation exchange and swelling justify the treated of bentonite for use in cosmetics.

Keywords: Bentonite. Lyophilization. Characterization. Cation exchange. Swelling.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura das Esmeclitas.....	29
Figura 2 - Esquema básico de um liofilizador.....	41
Figura 3 – Fluxograma da preparação das amostras	45
Figura 4 - Ultrafreezer Liotop	46
Figura 5 - Liofilizador L101 Liotop	47
Figura 6 - DRX da amostra de bentonita sódica mais ativa padrão	53
Figura 7 - DRX da amostra de bentonita sódica mais ativa liofilizada .	53
Figura 8 - DRX das amostras de bentonita sódica mais ativa mostrando o pico de difração do plano (001) da amostra padrão e liofilizada	54
Figura 9 - DRX da amostra de bentonita sódica menos ativa padrão....	55
Figura 10 - DRX da amostra de bentonita sódica menos ativa liofilizada	55
Figura 11 - DRX das amostras de bentonita sódica menos ativa mostrando o pico de difração do plano (001) da amostra padrão e liofilizada.....	56
Figura 12 - Espectros de FTIR para as amostras de bentonita sódica mais ativa.....	58
Figura 13 - Espectros de FTIR para as amostras de bentonita sódica menos ativa.....	58
Figura 14 - Espectros de FTIR acoplado para as amostras de bentonita sódica mais ativa padrão.....	59
Figura 15 - Espectros de FTIR acoplado para as amostras de bentonita sódica mais ativa liofilizada.....	60
Figura 16 - Espectros de FTIR acoplado para as amostras de bentonita sódica menos ativa padrão	61
Figura 17 - Espectros de FTIR acoplado para as amostras de bentonita sódica menos ativa liofilizada.....	62
Figura 18 - Capacidade de inchamento da bentonita sódica menos ativa	63
Figura 19 - Capacidade de inchamento da bentonita sódica mais ativa	64
Figura 20 - Distribuição do tamanho de partícula da bentonita sódica mais ativa padrão	65
Figura 21 - Distribuição do tamanho de partícula da bentonita sódica mais ativa liofilizada.....	66
Figura 22 - Distribuição do tamanho de partícula da bentonita sódica menos ativa padrão	67
Figura 23 - Distribuição do tamanho de partícula da bentonita sódica menos ativa liofilizada.....	68

Figura 24 - DTA/TGA das amostras de bentonita sódica mais ativa padrão e liofilizada com taxas de aquecimento de 20°C/min.....	70
Figura 25 - Gráfico para o cálculo de energia de ativação da 1ª perda de massa – Bentonita sódica mais ativa padrão	71
Figura 26 - Gráfico para o cálculo de energia de ativação da 1ª perda de massa – Bentonita sódica mais ativa liofilizada	71
Figura 27 - Gráfico para o cálculo de energia de ativação da 2ª perda de massa – Bentonita sódica mais ativa padrão	72
Figura 28 - Gráfico para o cálculo de energia de ativação da 2ª perda de massa – Bentonita sódica mais ativa liofilizada	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reserva e produção mundial	36
Tabela 2 - produção, consumo aparente e preços médios da bentonita por fase de produção	37
Tabela 3 - Distribuição da produção da bentonita moída seca e ativada por segmentos e aplicações.....	38
Tabela 4 - Dados de importação e exportação da bentonita.	40
Tabela 5 - Análise química de FRX das Bentonitas sódica mais ativa e sódica menos ativa padrão e liofilizada.	51
Tabela 6 - Resultados de quantificação dos elementos C, H, e S das amostras em estudo.....	52
Tabela 7 - Troca catiônica das bentonitas em estudo antes e após liofilização.	56
Tabela 8 – Capacidade de inchamento das amostras de bentonita	62
Tabela 9 - Distribuição do tamanho de partícula das amostras de bentonita	68
Tabela 10 – Área superficial e porosidade total das amostras de bentonita	69
Tabela 11 - Energia de ativação da 1ª perda de massa – Bentonita sódica mais ativa.....	73
Tabela 12 - Energia de ativação da 2ª perda de massa – Bentonita sódica mais ativa.....	73
Tabela 13 - Análise microbiológica de contagem total de bactérias mesófilas aeróbias.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM - *American Society for Testing and Materials*;
BET - Método de Brunauer, Emmet e Teller;
cm³/g - Centímetro cúbico por grama;
CTC - Capacidade de Troca Catiônica;
DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX - Difração de Raios X;
DTA/TG - *Differential Thermal Analysis*;
FRX - Fluorescência de Raios X;
FTIR - *Fourier Transform Infrared*;
IDT – Instituto de Engenharia e Tecnologia
meq - Massa equivalente;
UFC - Unidade Formadora de Colônia.
UV - Ultravioleta;

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS	25
2.1 OBJETIVO GERAL	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1 HISTÓRIA DAS ARGILAS	27
3.2 BENTONITAS E ESMECTITAS	27
3.3 APLICAÇÕES DA BENTONITA E ESMECTITA	29
3.3.1 Bentonita na indústria de petróleo.....	30
3.3.1.1 Fluido de perfuração de poços de petróleo.....	30
3.3.1.2 Matéria-prima para catalisadores	31
3.3.1.3 Agente de descoloração.....	31
3.3.2 Bentonita para clarificação de óleos	31
3.3.3 Aplicação em cama de animais.....	32
3.3.4 Aplicação para a indústria de cosméticos	32
3.3.5 Bentonita na indústria de alimentos	33
3.3.6 Bentonita na indústria ceramista	33
3.3.7 Bentonita para isolamento de materiais perigosos	34
3.4 BENTONITA SÓDICA E CÁLCICA	35
3.5 PRODUÇÃO E MERCADO DE BENTONITA	36
3.5.1 Produção mundial de bentonita	36
3.5.2 Produção e consumo nacional	37
3.5.3 Importação e exportação de bentonita	39
3.6 PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO.....	40
3.6.1 Histórico da liofilização	41
3.6.2 Liofilização de alimentos.....	42
3.6.3 Liofilização de fármacos	42
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	45
4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	45
4.2 PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO.....	46
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	47
4.3.1 Análise química	47
4.3.2 Difração de raios X.....	48
4.3.3 Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC).....	48
4.3.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	48
4.3.5 Determinação da capacidade de inchamento	48
4.3.6 Distribuição do tamanho de partícula	48

4.3.7 Porosidade total e área superficial.....	49
4.3.8 Análises térmicas.....	49
4.3.9 Análise microbiológica.....	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 ANÁLISES QUÍMICAS.....	51
5.2 DIFRATOMETRIAS DE RAIOS X.....	52
5.3 TROCA CATIONICA	56
5.4 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA COM FTIR ACOPLADO.....	57
5.5 CAPACIDADE DE INCHAMENTO.....	62
5.6 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS LASER	64
5.7 POROSIDADE TOTAL E ÁREA SUPERFICIAL (BET).....	69
5.8 ANÁLISES TÉRMICAS	69
5.8.1 Estudo Cinético	70
5.9 ANÁLISE MICROBIOLÓGICA.....	74
6 CONCLUSÃO	77
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
REFERÊNCIAS	81

1 INTRODUÇÃO

Bentonita pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmetítico) formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água, além de ser uma argila dúctil altamente coloidal (PUSCH, 2015).

Bentonita é um tipo de argila composta principalmente de montmorilonita. Montmorilonita tem excelentes propriedades de adsorção e possui sítios de adsorção disponíveis dentro do seu espaço interlamelar, bem como sobre a superfície exterior e extremidades. Esse tipo de argila tem uma estrutura 2:1 e as camadas são compostas de duas folhas tetraédricas de íons de silício em torno de uma folha octaédrica com íons de alumínio no seu interior. A força de ligação entre as camadas empilhadas de unidades básicas é, principalmente, a do tipo Van der Waals, que é uma ligação do tipo fraca, o que facilita a mudança no espaço interlamelar dependendo das condições de umidade e/ou o tipo de material encontrado dentro do espaço intercamada da argila (ZHIRONG, UDDIN e ZHANXUE, 2011).

De acordo com Nones et al. (2015), dependendo da natureza e da sua origem, as bentonitas podem conter uma variedade de minerais adicionais, principalmente de quartzo, feldspato, calcita, mica e ilita. As características das bentonitas são dependentes da quantidade de esmetita e da capacidade de troca catiônica no espaço intercalar. Por suas características estruturais, as bentonitas são bons adsorventes. As principais características desses materiais são: alta capacidade de troca catiônica, capacidade de inchamento, grande área superficial e baixa condutividade hidráulica.

A bentonita passou a ser empregada em produtos de alto valor agregado (materiais nano, medicina, materiais de transporte e química fina) devido as suas propriedades. Sua capacidade de adsorção e efeito de desintoxicação de substâncias tóxicas faz com que seja amplamente utilizada para o tratamento de esofagite, gastrite, colite e muitas outras (NONES et al, 2015)

De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), a produção mundial de bentonita em 2014 foi estimada em 12.200.000 toneladas. No Brasil, a produção bruta de bentonita foi de 405.169 toneladas nesse mesmo ano. O consumo aparente, no qual é considerada a produção comercializada mais a importação da bentonita seca somada à ativada, foi de 498.395 toneladas, gerando um valor 6,7%

maior que em 2013. As exportações tiveram comportamento positivo em 2014 com aumentos de 13,8% em valor (US\$) e 19,5% em quantidade (t), em relação a 2013.

As propriedades de descontaminação e desintoxicação fazem com que a bentonita seja empregada como matéria-prima para cosméticos, aliviando a coceira e hidratando a pele. Propriedades como a capacidade de adsorção e a estabilidade química permitem o uso da bentonita na indústria de processamento de alimentos, que está intimamente relacionada com a vida e saúde. Em geral, as bentonitas são utilizadas como matéria-prima em mais de 40 aplicações (GONG et al., 2016).

A liofilização é um processo utilizado para secagem de amostras. Esta secagem é realizada a partir do congelamento da amostra e posterior retirada da água por sublimação utilizando baixas pressões. Esse processo impede qualquer atividade biológica e reações químicas (TERRONI et al., 2013). Este processo é grandemente utilizado na área farmacêutica, principalmente para manter as propriedades a longo prazo de fármacos e princípios ativos (KASPER et al., 2013).

Não foram encontrados estudos que realizem liofilização em argilominerais. Desta forma, apesar de o processo ter um elevado valor agregado, justifica-se a utilização deste processo para determinar possíveis melhorias na propriedade de bentonitas para utilização em cosméticos como por exemplo; uma maior capacidade de inchamento.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o comportamento de bentonitas sódicas (BS) após processo de liofilização.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar a alteração de propriedades após a liofilização através de análise química, composição mineralógica, capacidade de troca catiônica, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, distribuição do tamanho de partícula, porosidade total e área superficial, análises térmicas;
- Verificar a alteração da capacidade de inchamento após processo de liofilização;
- Analisar se as bentonitas estudadas se enquadram nas especificações da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) quanto à contaminação por bactérias mesófilas aeróbias.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 HISTÓRIA DAS ARGILAS

Rochas na superfície da crosta são modificadas pelo contato com água em equilíbrio com o dióxido de carbono dissolvido para formar o ácido carbônico. Esse ácido fraco misturado com uma atmosfera ativa e temperaturas moderadas leva à decomposição química e física de uma ampla variedade de tipos de rochas (MURRAY, 2007).

Segundo Giese e Oss (2002), um mineral (parte de uma rocha) que está em equilíbrio sob as condições de temperatura e pressão elevadas é instável nas condições da superfície da Terra. A água ácida, juntamente com as variações de temperatura, ataca o mineral e uma série de reações químicas resulta na produção de novos minerais que estão em equilíbrio sob as novas condições. A fim de buscar equilíbrio termodinâmico, são produzidos argilominerais com menores quantidades de outros materiais coloidais. A principal origem dos sedimentos e solos na superfície da Terra e a maior parte dos oceanos originam-se por esse processo, que é chamado de desagregação. Uma vez que os argilominerais formam-se a baixas temperaturas (em sentido geológico), as velocidades de reação são lentas e cristais destas novas fases se formam lentamente e imperfeitamente, resultando em tamanhos de partículas muito pequenos, muito menor do que resultaria da abrasão mecânica de cristais maiores.

As argilas representam misturas minerais complexas de granulometria normalmente menor que 2 μm , que variam em composição, dependendo de sua localização geológica. Um depósito de argila compreende uma variedade de minerais argilosos como caulinita, illita, montmorilonita e minerais que os acompanham (quartzo, feldspato, clorita, esmectita, mica) e/ou produtos orgânicos. Os minerais de argilas apresentam um comportamento plástico a teores de água adequados e solidificação durante a exposição térmica (MATTIOLI et al., 2016; TERZIĆ, PEZO e MITIĆ, 2016).

3.2 BENTONITAS E ESMECTITAS

Bentonita é uma argila dúctil altamente coloidal formada por alteração de cinzas vulcânicas *in situ*. Os sedimentos de argila sucessivamente densificadas adquirem propriedades físicas típicas de

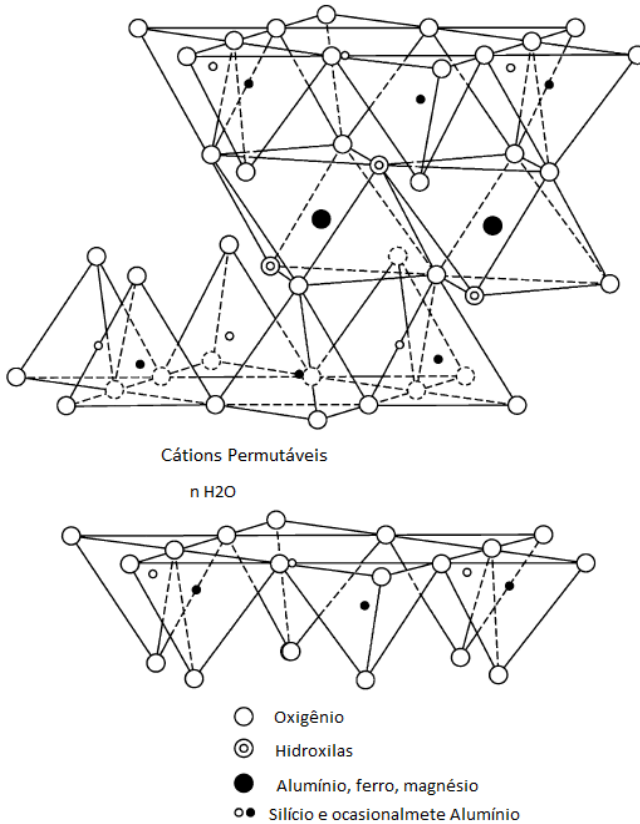
esmectitas, isto é, hipermeabilidade, ductilidade e capacidade de expansão (PUSCH, 2015).

O termo bentonita leva esse nome por ter sido descoberta em uma localidade chamada Fort Benton (EUA) e é considerada uma argila do tipo esmectita por possuir predominantemente minerais de argila deste tipo (VILLAR, GÓMEZ-ESPINA, GUTIÉRREZ-NEBOT, 2016).

É largamente distribuída nos sedimentos do Cretáceo e Terciário (compreendido entre 145 milhões e 66 milhões de anos, aproximadamente), como na área do Golfo e os estados das planícies altas na América do Norte (Estados Unidos e Canadá), Central (México) e do Sul (Argentina, Peru, Uruguai e Brasil), na Europa (Alemanha, Dinamarca, Itália, Espanha, Grécia e República Checa), norte da África, Oriente Médio e Sudeste Asiático (China, Índia e Japão) (PUSCH, 2015).

Esmectitas são minerais de três camadas com duas folhas de sílica tetraédrica junto a uma folha octaédrica central. São designadas como uma camada mineral 2:1. As moléculas de água e os cátions ocupam o espaço entre as camadas, como mostra a Figura 1 (HARVEY e MURRAY, 1997).

Figura 1 - Estrutura das Esmeectitas



Fonte: Adaptado de Murray (2007).

Pode ocorrer substituição na folha octaédrica de Fe^{3+} , Fe^{2+} e Mg^{2+} para Al^{3+} , que cria uma deficiência de carga na camada. Pode também haver alguma substituição de silício por alumínio nas folhas tetraédricas, que por sua vez cria um desequilíbrio de carga. Essa deficiência de carga positiva líquida é equilibrada por cátions permutáveis entre as camadas adsorvidas nas unidades e nas bordas. Se o cátion de troca é o sódio, o mineral específico é montmorilonita de sódio e se ele é o cálcio, é uma montmorilonita de cálcio (MURRAY, 2007).

3.3 APLICAÇÕES DA BENTONITA E ESMECTITA

Argilas de esmectita possuem propriedades valiosas e por esse motivo têm aplicações em vários segmentos como, por exemplo: em descolorantes de óleos, além de serem usadas para desinfetar, desidratar, e neutralizar óleos; na preparação de catalizadores; fluido de perfuração para a indústria de petróleo; nos processos de barbotina; em formulações de esmalte de porcelana; em areias de moldagem para fundição; na indústria de adesivos; cama dos animais; eliminação de resíduos radioativos; em cimento, argamassa e agregados; na clarificação de vinhos, cidra, cerveja, etc.; como emulsionantes e agentes de suspensão e de estabilização; em clarificação de água e entre tantas outras aplicações (GRIM, 1978).

A bentonita apresenta um papel importante no desenvolvimento de produtos na área da saúde, de cosméticos, alimentos e produtos farmacêuticos. Tem sido muito utilizada no tratamento da dor, para a cicatrização de feridas, úlceras estomacais, problemas intestinais, acne e anemia, além de ter apresentado um aumento das fibras de colágeno na pele e uma variedade de outros tecidos (NONES et al., 2015).

Nos próximos itens será descrita a utilização da bentonita em algumas áreas, tais como: indústria de petróleo, clarificação de óleos, aplicação em cama de animais, indústria de cosméticos, de alimentos, na indústria de cerâmicas e isolamento de materiais perigosos.

3.3.1 Bentonita na indústria de petróleo

As bentonitas são de extrema importância na indústria do petróleo. Suas propriedades únicas fazem com que elas sejam aplicadas como componentes de fluidos de perfuração na recuperação de petróleo, como matéria-prima para os catalisadores, agentes de descoloração, no refino do petróleo, etc.

3.3.1.1 Fluido de perfuração de poços de petróleo

Uma das utilizações da bentonita é em fluidos de perfuração de poços de petróleo. As principais funções das lamas de perfuração são para fornecer pressão hidrostática e impedir que os fluidos do reservatório entrem na perfuração do poço, para transportar as aparas de rochas provenientes da perfuração, para arrefecer e manter limpa a broca durante a perfuração e para sustentar as paredes do poço quando a perfuração for suspensa (GRIM, 1978; LIVESCU, 2012).

Lamas de bentonita para perfuração normalmente agem como fluido não newtoniano com comportamento tixotrópico, propriedade

necessária no processo de perfuração. Quando a lama de perfuração está em repouso, é preciso que ela atue como sustentação da parede do poço, ao passo que quando está em movimento, ela deve se comportar como um fluido viscoso com o objetivo de transportar os detritos de rochas da perfuração para fora do poço (DOLZ et al, 2007).

A bentonita pode adsorver de sete a dez vezes o seu próprio peso em água e o inchamento é até 18 vezes o seu volume seco. Esses são uns dos motivos pelos quais a bentonita é usada como aditivo, pois ela aumenta a viscosidade do fluido de perfuração, reduzindo a perda de fluido por penetração em formações rochosas (TEMRAZ e HASSANIEN, 2016)

3.3.1.2 Matéria-prima para catalisadores

A utilização de várias argilas em catalisadores expandiu-se rapidamente (JEENPADIPHAT e TUNGASMITA, 2014).

Segundo Grim (1978), catalisadores de argila são produzidos a partir de bentonitas e de argilas haloisita e caulinita. Na fabricação de catalizadores a base de bentonitas, essas devem ser compostas essencialmente de esmectitas pura e devem ter um teor de ferro extremamente baixo.

3.3.1.3 Agente de descoloração

O processo de ativação ácida aumenta a propriedade de descoloração das bentonitas. Algumas bentonitas são mais susceptíveis à ativação ácida do que outras, isto é, a concentração do ácido, temperatura, tempo de reação, etc. variam de uma bentonita para outra. As condições de tratamento também dependem do tipo de óleo a ser descolorado (GRIM, 1978).

3.3.2 Bentonita para clarificação de óleos

Argilas naturais não tratadas têm uma capacidade muito baixa para catalisar reações em meios polar ou não polar. Porém, a forma mais usual de se utilizar as argilas em catalizador é modificando as propriedades estruturais destes materiais. Vários métodos de ativação podem ser efetuados, produzindo catalisadores com elevada acidez, área de superfície, porosidade e estabilidade térmica (MORONTA, 2005).

Segundo Komadel (2016), ativação ácida é um tratamento químico utilizado tradicionalmente em argilas, geralmente as bentonitas,

em ácido clorídrico ou ácido sulfúrico, para obtenção de materiais parcialmente dissolvidos com propriedades de superfície melhoradas e adequadas para novas aplicações ou exibindo novo comportamento de interesse.

A bentonita cálcica é utilizada na descoloração de óleos vegetais, animais e minerais. A maior parte da bentonita cálcica utilizada para filtrar e descolorir os óleos é por ácido ativado. O tratamento com ácido sulfúrico ou com ácido clorídrico remove os cátions de cálcio das superfícies e das bordas das camadas, o que aumenta a carga global negativa (KOMADEL, 2016).

O branqueamento de óleos vegetais por meio de uma argila ativada é normalmente feito por um processo de adsorção que envolve a remoção de pigmentos corantes provenientes de carotenóides, clorofila e compostos relacionados. Descoloração ou capacidade de branqueamento de bentonitas ativadas por ácido para óleos comestíveis brutos é geralmente expressa como adsorção de β -caroteno ou de clorofila (SABAH, ÇINAR e ÇELIKC, 2007).

3.3.3 Aplicação em cama de animais

Para a utilização de argilas para cama de animais, particularmente animais domésticos, estas devem estar classificadas em uma classe granular da argila de cerca de 10 a 30 mesh. A argila funciona como um agente absorvente e desodorizante e deve ter a capacidade absorvente bastante elevada.

Para esta finalidade, as argilas são expostas a temperaturas superiores a 400 °C e abaixo de 1000 °C, isto para poder desenvolver a capacidade de absorção e para fornecer um material que não vai quebrar a partículas finas na utilização ou quando molhado ou seco. Algumas características como não formar uma massa pegajosa ou plástica, assim como não ficar empoeirada, são de extrema importância.

Neste contexto, algumas bentonitas têm sido consideradas satisfatórias para o uso. Para melhorar ainda mais o controle do odor e para proporcionar propriedades desinfetantes e pesticidas, são utilizados vários produtos químicos que podem ser adicionados ao granulado seco (GRIM, 1978).

3.3.4 Aplicação para a indústria de cosméticos

As bentonitas possuem diversas aplicações para a área de cosmético, desde protetores solares a tratamento de acnes e assepsia e

hidratação da pele (CARRETERO, 2002; VALENTI et al., 2012; HOANG-MINH et al., 2011). Essas aplicações estão relacionadas à sua composição mineralógica e química. Resumidamente, as argilas contêm Si, Al, Fe, Zn, Mg, Ca, K e Ti. Cada elemento contido na argila irá agir sobre a pele de acordo com a característica de cada um, assim sendo, o elemento ferro age como um antisséptico e como um catalisador de renovação celular; o elemento silício como o fornecimento de reconstrução de tecidos da pele, hidratação e um efeito calmante; zinco e magnésio são revigorantes; cálcio e potássio agem na circulação e fortalecimento do tecido; o titânio tem característica de foto proteção, ou seja, é um mineral capaz de refletir a radiação UV (FAVERO et al., 2016).

As argilas devem ser submetidas a um processo de descontaminação antes de serem utilizadas em formulações para cosméticos, pois possuem uma carga biológica muito elevada. No Brasil, o órgão que regulariza os limites aceitáveis para microrganismos em cosméticos é a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (FAVERO et al., 2016).

3.3.5 Bentonita na indústria de alimentos

A bentonita é usada em mostos e tratamentos de vinhos, vinagre, na clarificação de sucos de frutas e também no processo de descoloração de óleo vegetal (BARBANTI, D'ORAZI e VERSARI, 1997).

A adição de cerca de 1% de bentonita sódica em mistura de farinha de cereais em pão, reduz a quantidade de levedura e aumenta o volume do pão, e em outros cereais cozidos auxilia no controle do endurecimento. A adição de uma pequena quantidade de bentonita branca ao glacê do bolo fornece a propriedade de endurecimento de modo que ele não ceda. Além disso, montmorilonitas de sódio e cálcio, quando adicionadas ao milho e outros cereais, absorvem e removem aflatoxinas (MURRAY, 2007; DIXON et al., 2008).

3.3.6 Bentonita na indústria ceramista

Segundo Murray (2007), bentonitas não são consideradas como uma matéria-prima em produtos cerâmicos, mas sim um aditivo importante. São utilizadas, por exemplo, em algumas argilas de tijolos para melhorar a plasticidade, pois uma pequena adição de sódio ou bentonita cálcica irá melhorar a plasticidade; também melhoram a resistência mecânica, quando a seco, e a facilidade de extrusão.

Em estudo realizado por Jiang (2009), foi avaliada a caracterização da cerâmica de nitreto de silício poroso utilizando bentonita como ligante e aditivo de sinterização. Esse tipo de cerâmica tem propriedades mecânicas superiores, resistência ao choque térmico e resistência à fratura em comparação com outros tipos de cerâmicas porosas.

São utilizados ligantes orgânicos durante a formulação do corpo para obter uma pasta plástica extrudável. O processo seguinte é a remoção térmica do ligante antes da sinterização, o que provoca dois problemas graves: a remoção é muito demorada e uma grande quantidade de gases é emitida pela queima de hidrocarbonetos, poluindo o meio ambiente (JIANG et al, 2009).

Devido à excelente plasticidade da bentonita, seu uso foi investigado como auxiliares de extrusão e auxiliares de sinterização para preparar nitreto de silício (Si_3N_4). Os resultados mostraram que a pasta com uma quantidade apropriada de bentonita teve um bom comportamento de extrusão. A bentonita atuou como um ligante inorgânico que ajudou no processo de sinterização, além de muito barato e eficaz (JIANG et al, 2009).

3.3.7 Bentonita para isolamento de materiais perigosos

Bentonita, especialmente a do tipo sódica, é muito usada para impedir o deslocamento da água através de estruturas de barro e para retardar ou parar esse mesmo movimento através de rachaduras e fissuras em rochas e estruturas de concreto. Também é muito utilizada para barrar a infiltração da água de lagoas e valas de irrigação e para impermeabilização em aterros sanitários e depósitos de lixo tóxico, devido a sua elevada capacidade de inchamento. Dessa maneira os poros da bentonita ficam preenchidos, criando uma barreira impermeável tanto para infiltração de água como para saída de materiais perigosos retidos (GRIM, 1978; MURRAY, 2007).

Segundo Villar et al. (2016), países que utilizam a energia nuclear precisam eliminar os resíduos de alto nível de emissão de calor e essa eliminação se dá pela construção de depósitos profundos a centenas de metros abaixo da superfície. Recipientes contendo resíduos nucleares são colocados em desvios horizontais ou verticais e é colocada uma vedação em torno dos recipientes, chamada de barreira de engenharia.

A bentonita é utilizada para construir essa barreira, por causa de sua baixa permeabilidade, capacidade de inchamento e propriedades de retardo químico. A barreira inicialmente é insaturada, pois a bentonita é

usada com o seu teor de água higroscópico, os poros são preenchidos com ar e água. A barreira irá interagir com as águas subterrâneas e tornar-se saturada.

3.4 BENTONITA SÓDICA E CÁLCICA

Os tipos de cátions de esmectitas adsorvidos determinam o grau de hidratação e afetam as propriedades reológicas. Capacidade de expansão máxima é obtida para cátions adsorvidos de Li e Na e é mínima para Ca e cátions polivalentes. Os tipos de cátions em argilas de esmectitas naturais refletem as condições sob as quais foram formadas e quais as mudanças a que foram submetidas. Quanto maior a valência do cátion adsorvido mais forte é o potencial de troca, com exceção de hidrogênio, que tem uma forte capacidade para substituir Ca e vários outros cátions bi ou polivalentes (PUSCH, 2015).

Bentonita cálcica possui o cátion Ca^{2+} como predominante para troca iônica; é caracterizada pela sua baixa absorção de água e capacidade de inchamento e incapacidade para manter-se em suspensão na água. Bentonita sódica é caracterizada pela sua capacidade para absorver grandes quantidades de água e forma suspensões viscosas e tixotrópicas (KARAKAYA, KARAKAYA e BAKIRB, 2011).

A montmorilonita de sódio tem alta capacidade de troca catiônica, variando entre 80 e 130 meq/100 g. Em montmorilonita cálcica, essa troca varia normalmente entre 40 e 70 meq/100 g (MURRAY, 2007).

Segundo DNPM, visto que não há bentonitas sódicas naturais no Brasil, faz-se necessário a ativação da bentonita cálcica. Argila cálcica pode ser tratada com carbonato de sódio em escala industrial transformando-se em sódica.

O processo usado para a produção comercial da bentonita sódica com elevada área superficial se dá em um reator contínuo a baixa temperatura (50 – 120 °C) na presença do agente de ativação, neste caso, carbonato de sódio (KARIMI e SALEM, 2011).

Segundo Kaufhold et al. (2013), para a ativação da bentonita são adicionadas diferentes quantidades de carbonato de sódio. As faixas de dosagem de água são proporcionais à capacidade de troca catiônica e pode ser a partir de um pequeno percentual desta capacidade para ligeiramente acima e é correspondente a 1 a 5% em massa de carbonato de sódio.

De forma genérica, o processo de ativação da bentonita procede primeiro com a hidratação desta a uma proporção de 35 a 40% em

massa e é geralmente amassada ou moída com 1 a 5% em massa de carbonato de sódio e homogeneizada (BOYLU, 2011).

3.5 PRODUÇÃO E MERCADO DE BENTONITA

Segundo o DNPM, as reservas mundiais de bentonita são abundantes nos principais países produtores e, por isso, suas estimativas não são publicadas. As medidas das reservas nacionais foram de 34,9 megatoneladas (Mt), com as seguintes participações estaduais: Paraná com 45,6% do total, São Paulo 24,5%, Paraíba 21,8% e Bahia 8,1%.

3.5.1 Produção mundial de bentonita

A produção mundial de bentonita em 2014 foi estimada em 12.200.000 toneladas (t). Isso representa um aumento de 1,6% em relação ao ano anterior.

A Tabela 1 mostra a produção e reserva mundial de bentonita em 2014 em comparação a 2013.

Tabela 1 - Reserva e produção mundial

Discriminação	Reservas (10 ³ t)	Produção (t)		
Países	2014(p)	2013(r)	2014(p)	(%)
Brasil (1)	34.916	403.351	405.169	3,4
Estados Unidos (2)		4.350.000	4.660.000	38,6
Turquia	As reservas mundiais de bentonita são abundantes	1.100.000	1.100.000	9,1
Grécia (3)		1.000.000	1.000.000	8,3
México		618.000	620.000	5,1
Alemanha (2)		375.000	350.000	2,9
Outros países		3.360.000	3.935.000	32,6
TOTAL	Nd	12.000.000	12.200.000	100

Fonte: Adaptado de Sumário Mineral 2015 Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) . (1) Reservas incluem somente a reserva medida e o dado para produção compreende apenas a bentonita bruta; (2) produção substituída pelas vendas apuradas do produto; (3) produção abarca apenas a bentonita bruta; (t) toneladas; (p) preliminar; (r) revisado; nd: dados não disponíveis.

3.5.2 Produção e consumo nacional

Conforme os dados citados no DNPM, os estados produtores de bentonita foram Paraíba, com uma produção de 60,8%, e Bahia, com 39,2%, onde foi observado um aumento de produção na Bahia e redução na Paraíba.

A Tabela 2 representa a produção, o consumo aparente e os preços médios da bentonita nas suas diferentes formas de comercialização. A produção da bentonita beneficiada (ativada + moída) foi de 394.387 t em 2014, sendo 344.612 t de bentonita ativada e 49.775 t de bentonita moída seca, portanto houve um aumento de 14,3% comparado ao ano anterior. Nesse caso, a distribuição geográfica ocorreu da seguinte forma: Paraíba (47,7%), Bahia (39,7%), com produção de bentonita ativada e em São Paulo (8,1%) e Paraná (4,6%), com produção de bentonita moída seca. Já o consumo interno aparente da bentonita seca + ativada foi de 498.395 t, 6,7% maior que em 2013.

Tabela 2 - Produção, consumo aparente e preços médios da bentonita por fase de produção

Discriminação		Unidade	2012(r)	2013(r)	2014(p)
Produção	Bruta	t	512975	403351	405169
	Comercializada Bruta	t	117475	100783	78840
	Moída Seca	t	35700	39263	49775
	Comercializada Moída Seca	t	36033	39398	46711
	Ativada	t	286016	305746	344611
	Comercializada Ativada	t	287302	309358	346654
	Bentonita ativada	t	794	549	629

Consumo Aparente (1)	Bentonita Ativada + Moída seca	t	469041	466835	498395
	<i>In Natura</i>	R\$/t	27,67	34,66	40,07
Preços Médios (2)	Moída Seca	R\$/t	257,64	245,27	226,84
	Ativada	R\$/t	417,76	428,35	437,84

Fonte: Adaptado de Sumário Mineral 2015. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). (1) Produção comercializada + importação – exportação de bentonita ativada + moída seca; (2) preço médio nominal informados pelas empresas; (p) preliminar; (r) revisado.

Na Tabela 3 estão os dados de distribuição da produção em cada segmento expresso em porcentagem para bentonita moída seca, onde foi informado o uso de 95,5% da produção. Por localização geográfica, o consumo interno se deu da seguinte forma: São Paulo 41,1%, Paraná 14,0%, Minas Gerais 12,3%, Santa Catarina 11,0%, Goiás 6,5%, Rio Grande do Sul 3,2% e Bahia 1,1%. Isso representa 89,35% da destinação da produção declarada, e ainda na mesma tabela se encontram as quantidades em porcentagem para bentonita ativada, onde teve um total de 95% da destinação da produção, isso representa um total de 84,5% da destinação estadual da produção de bentonita ativada. Nesse caso, os principais destinos foram Espírito Santo (33,4%), São Paulo (18,5%) e Minas Gerais (17,8%).

Tabela 3 - Distribuição da produção da bentonita moída seca e ativada por segmentos e aplicações.

Descrição	Bentonita moída seca	Bentonita ativada
Segmento/aplicações	Quantidade em %	Quantidade em %
Graxas e lubrificantes	37,1	-
Argila branca	36,2	-
Filtros	18	-
Óleos comestíveis	3,0	-
Tratamento de água/esgoto	1,3	-
Pelotização de minério de ferro	-	51,7

Fundição	-	18,5
Ração animal	-	14,8
Outros produtos químicos	-	7,3
Extração e beneficiamento de minerais	-	2,0
Extração de petróleo e gás	-	0,4
Construção civil	-	0,3

Fonte: Adaptado de Sumário Mineral 2015. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM).

3.5.3 Importação e exportação de bentonita

A Tabela 4 representa os valores e as quantidades (t) da bentonita importada e exportada onde o valor total importado (bentonita bruta + bentonita beneficiada) foi de US\$-FOB 28.925.000, isto representa uma redução de 15,3% em relação a 2013. Do mesmo modo, a quantidade (t) importada apresentou decréscimo de 8,2%, totalizando em 122.288 t.

A importação de bentonita bruta, segundo DNPM, provém principalmente dos fornecedores da Argentina (66%), Índia (20%), EUA (8%), Uruguai (5%) e Espanha (1%). Quanto à bentonita ativada, os principais países fornecedores foram: Argentina (32%), EUA (25%), Indonésia (24%), China (10%) e França (6%).

As exportações em 2014 apresentaram comportamento positivo tanto em valor como em quantidade (t) em relação a 2013, com aumentos de 13,8% e 19,5%, respectivamente. Os totais para o ano foram de US\$-FOB 11.586.000 e 17.258 t. Assim como na importação, os bens primários tiveram a maior participação dentro das exportações e os bens manufaturados baixa participação. Os principais países para os quais o Brasil exportou a bentonita primária foram: África do Sul (47%), Argentina (9%), Colômbia (8%), Quênia (6%) e Chile (4%). Para manufaturados foram: Panamá (40%), Uruguai (18%), Venezuela (17%), Colômbia (12%) e Angola (12%) (DNPM, 2015).

Tabela 4 - Dados de importação e exportação da bentonita.

Discriminação		Unidade	2012(r)	2013(r)	2014(p)
Importação	Bentonita primária	t	159622	128076	115653
	NCM'S 25081000	103 US\$-FOB	27469	28060	23409
	Bentonita ativada	t	4234	5167	6635
	NCM 38039020	103 US\$-FOB	6571	6126	5516
Exportação	Bentonita primária	t	17356	14615	16629
	NCM'S 25081000	103 US\$-FOB	11102	9536	11367
	Bentonita ativada	t	794	549	629
	NCM 38039020	103 US\$-FOB	191	141	219

Fonte: Adaptado de Sumário Mineral 2015. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). (p) preliminar; (r) revisado; (NCM) nomenclatura comum do MERCOSUL, (US\$-FOB) *Free On Board* o exportador é responsável pela mercadoria até ela estar dentro do navio, para transporte, no porto indicado pelo comprador e a mercadoria já foi desembaraçada na alfândega.

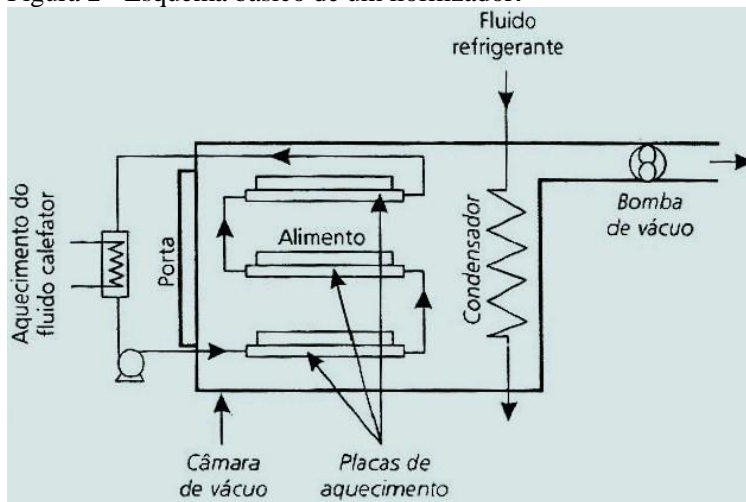
3.6 PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO

Liofilização é um processo de estabilização no qual uma substância é previamente congelada e então a quantidade de solvente (geralmente água) é reduzida, primeiro por sublimação e posteriormente por dessorção. Esse processo impede qualquer atividade biológica e reações químicas. O processo de liofilização é eficiente em características como contração do produto, perda de voláteis, decomposição térmica, ações enzimáticas e desnaturação de proteínas, se comparado com outros meios de desidratação (TERRONI et al., 2013).

Segundo Terroni et al (2013), a liofilização consiste em três etapas: a primeira etapa é o congelamento do produto a ser seco em baixas temperaturas. Ele pode ser inserido congelado na câmara de secagem ou pode ser congelado na própria prateleira, dependendo do equipamento. A segunda etapa, Figura 2, é a secagem, onde o processo de vácuo é iniciado e o gelo é sublimado por pressão reduzida. À

medida que o gelo sublima, a amostra do produto fica porosa. O vapor originado na interface atravessa o material seco na câmara de liofilização e é condensado abaixo da câmara de secagem, no condensador. E por último, a segunda secagem, na qual é retirada a água residual adsorvida ao pó obtendo-se o material seco.

Figura 2 - Esquema básico de um liofilizador.



Fonte: Adaptado de Garcia (2009).

3.6.1 Histórico da liofilização

O processo de liofilização foi desenvolvido para superar as perdas de compostos responsáveis pelos aromas nos alimentos, os quais são muito suscetíveis às modalidades de processamento que empregam temperaturas elevadas, como a secagem convencional (TERRONI et al., 2013).

Segundo Terroni et al (2013) o primeiro produto liofilizado, de acordo com a história e de forma adequada, foi o vírus da raiva, em 1911. Durante a Segunda Guerra mundial a liofilização em alimentos ganhou um grande impulso, devido ao fato de que neste período foram desenvolvidos muitos estudos sobre o processamento de alimentos liofilizados e suas condições.

As missões da Apollo da NASA impulsionaram as pesquisas dos mecanismos de liofilização de alimentos, pois necessitavam de alimentos variados e que se mantivessem conservados (TERRONI et al., 2013).

3.6.2 Liofilização de alimentos

A liofilização de alimentos é utilizada para secar produtos de alto valor agregado, que apresentem sensibilidade ao uso do calor e que tenham texturas e aromas delicados, pois retém grande parte de seus nutrientes originais, uma vez que emprega baixas temperaturas em seu processamento. Esse valor agregado deve-se a pesquisas para minimizar os custos operacionais, sem comprometer a qualidade final do produto e os aspectos nutritivos e sensoriais (ARAÚJO, 2014; VIEIRA et al., 2012).

Há pouco encolhimento dos alimentos liofilizados, a estrutura porosa, aberta pela saída dos cristais de gelo, permite a rápida e completa reidratação, porém, pode ocorrer à deterioração oxidativa dos lipídeos por permitir mais facilmente a entrada de oxigênio, o que limita sua conservação. Por isso, a etapa de acondicionamento é muito importante. Dessa forma, os alimentos liofilizados podem ser acondicionados no vácuo, em atmosferas inertes e em embalagens impermeáveis ao oxigênio (TERRONI et al., 2013).

3.6.3 Liofilização de fármacos

Segundo Kasper et al. (2013), ao que se refere à liofilização farmacêutica na literatura, grande parte está voltada para a secagem de proteínas farmacêuticas. Porém, pesquisas constantes estão sendo feitas a fim de investigar o uso de liofilização em várias outras aplicações nesta área. Também é amplamente aplicada a fim de alcançar formulações de vacinas estáveis em longo prazo. A liofilização também ganhou importância para a preservação de produtos farmacêuticos à base de ácido nucleico, no qual o processo de liofilização não deve somente proteger o ácido nucleico, mas também manter a integridade das nanopartículas.

Enzimas, proteínas e, em geral, materiais biológicos podem sofrer danos durante o processo de liofilização. Desse modo, é comum utilizar aditivos na formulação a ser liofilizada. Esses aditivos são chamados de substâncias crioprotetoras e agem de forma a proteger as propriedades

biológicas de um produto para que não sofram inativação, no caso de proteínas, e também para que não ocorra desnaturação, no caso das enzimas (SILVA, 2002).

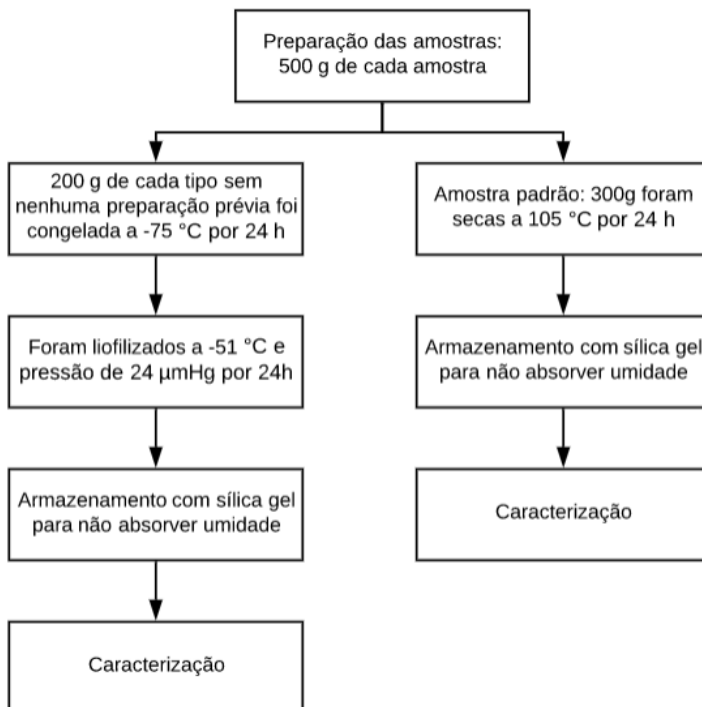
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras de bentonita sódica mais ativa e menos ativa utilizadas para o presente estudo foram fornecidas por cortesia pela empresa Torrecid do Brasil Ltda. As amostras foram recebidas na forma de pó passante em malha 200 mesh.

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Conforme a Figura 3, das 500 g de bentonita disponíveis de cada tipo, 200 g foram utilizados para o processo de liofilização, sendo que estas não passaram por nenhuma preparação prévia. O restante do material (amostra padrão) foi seco a 105 °C em uma estufa de laboratório por 24 h e armazenada em uma embalagem seca e vedada contendo envelopes de sílica gel para garantir que a amostra não absorvesse umidade.

Figura 3 – Fluxograma da preparação das amostras



Fonte: Autor, 2016

4.2 PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO

O processo de liofilização consistiu em duas etapas. Primeiramente as amostras foram congeladas a -75°C em um ultrafreezer (Liotop), Figura 4, por 24 h. Em seguida, foram liofilizadas em um liofilizador L101 (Liotop), conforme Figura 5, a uma pressão de $24\ \mu\text{mHg}$ por 24 h. A temperatura do condensador se manteve em -51°C . Após o término da liofilização, o material foi armazenado em embalagens secas e vedadas contendo envelopes de sílica gel para não absorver umidade.

Figura 4 - Ultrafreezer Liotop



Fonte: Autor, 2016.

Figura 5 - Liofilizador L101 Liotop



Fonte: Autor, 2016.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras antes e depois de liofilizadas foram caracterizadas de igual forma para investigação de possíveis mudanças químicas e/ou físicas decorrentes do processo de liofilização.

4.3.1 Análise química

A análise química das amostras foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) em um equipamento disponível no SENAI em Criciúma, marca PanAnalytical com tubo de Ródio. A preparação de amostra seguiu o processo de fusão de uma pérola com tetraborato de lítio para posterior leitura no equipamento. A análise dos elementos C, H, e S foi realizada em um equipamento da Perkin Elmer.

A massa utilizada foi de 1 mg e o equipamento foi adequadamente calibrado com a utilização de ácido benzoico grau analítico. As possíveis contaminações de Pb, Cd, Zn, Cr e As foram determinadas pela técnica de espectrometria de absorção atômica por chama, a preparação das amostras seguiu procedimento de abertura

normal para argilo minerais disponível no laboratório do SENAI de Criciúma.

4.3.2 Difração de raios X

A composição mineralógica foi analisada por difração de raios X (DRX) em um difratômetro da Shimadzu por meio de radiação $\text{Cu-K}\alpha$, com 2θ variando de 3° a 80° nas seguintes condições: potencial de 25,0 kV, corrente 25,0 mA, velocidade de varredura: $2^\circ/\text{min}$, passo de leitura $0,02^\circ$. O DRX foi realizado no IDT, situado no parque tecnológico da UNESC.

4.3.3 Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica foi determinada por espectrometria de absorção atômica por chama e para a extração dos cátions trocáveis das bentonitas foi utilizada uma solução de cloreto de bário, com agitação, filtragem e posterior análise dos principais elementos sugeridos pela literatura, com cálcio, sódio, entre outros.

4.3.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada em um espectrofotômetro de FTIR IRAffinity-1S da Shimadzu utilizando método de pastilha de KBr.

Foi realizada também uma análise de FTIR acoplado. Para isto, empregou-se um equipamento de DTA/TG da marca NETZSCH com a utilização de atmosfera de ar sintético com um fluxo de $80 \text{ cm}^3/\text{min}$ para a realização de uma curva de ATD-TG com a possibilidade de análise dos gases liberados na etapa de aquecimento em um equipamento de FTIR acoplado da marca Bruker.

4.3.5 Determinação da capacidade de inchamento

A capacidade de inchamento foi mensurada segundo a norma ASTM D5890-11, onde 2 g de material foram adicionados vagarosamente durante duas horas em uma proveta contendo 90 mL de água deionizada, com posterior adição de água deionizada até a marca de 100 mL. A medida foi retirada após 24 h da adição de toda a amostra.

4.3.6 Distribuição do tamanho de partícula

A distribuição de tamanho de partícula foi realizada por método de difração de raios laser em meio líquido utilizando um equipamento CILAS 1064 com poliacrilato de sódio como agente dispersante.

4.3.7 Porosidade total e área superficial

A superfície específica das amostras foi obtida pelo método de Brunauer, Emmet e Teller (BET) em um equipamento Quantacrhome calibrado com padrões certificados específicos de baixa e elevadas superfícies específicas. O gás utilizado foi o Nitrogênio, as faixas típicas de valores de superfície específica foram contempladas nesta medição. Nesse equipamento também foi determinada a porosidade total das amostras.

4.3.8 Análises térmicas

As análises térmicas - diferencial e termogravimétrica - foram realizadas utilizando taxa de aquecimento de 20 °C/min em um DTA/TG da marca NETZSCH com atmosfera de ar sintético com um fluxo de 80 cm³/min. A massa utilizada foi de 60 mg. Para esse ensaio empregou-se um cadinho de alumina e todas as curvas foram devidamente corrigidas, principalmente para a correção do efeito empuxo que ocorre neste tipo de equipamento que possui uma termobalança..O mesmo ensaio foi realizado para a amostra de bentonita sódica mais ativa com taxas de aquecimento de 2,5, 10 e 20°C/min para estudo cinético.

4.3.9 Análise microbiológica

As amostras foram caracterizadas também quanto a possível contaminação microbiológica. Foi determinada a contagem total de bactérias mesófilas aeróbias de acordo com a norma AOAC 990.12/2002 no laboratório de microbiologia do parque tecnológico da UNESC.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão descritos os resultados obtidos com os ensaios descritos no procedimento experimental.

5.1 ANÁLISES QUÍMICAS

A Tabela 5 mostra os resultados da análise química por FRX das bentonitas sódicas mais e menos ativas antes e após a liofilização.

Tabela 5 - Análise química de FRX das Bentonitas sódica mais ativa e sódica menos ativa padrão e liofilizada.

	Bentonita Sódica Mais Ativa Padrão	Bentonita Sódica Mais Ativa Liofilizada	Bentonita Sódica Menos Ativa Padrão	Bentonita Sódica Menos Ativa Liofilizada
Elementos	Teor (%)		Teor (%)	
Al ₂ O ₃	20,1	20,1	16,3	16,3
CaO	0,7	0,7	1,3	1,4
Fe ₂ O ₃	4,9	4,9	1,1	1,2
K ₂ O	0,4	0,4	0,3	0,3
MgO	3,4	3,5	4,7	4,7
MnO	<0,05	<0,05	0,06	0,06
Na ₂ O	2,5	2,5	1,6	1,6
P ₂ O ₅	0,1	0,1	<0,05	<0,05
SiO ₂	60,7	60,9	67,9	68,1
TiO ₂	0,6	0,6	0,9	0,8
Perda ao Fogo	6,6	6,2	6,5	6,3

Fonte: Autor, 2016.

A Tabela 5 mostra que não houve variação significativa nas composições químicas dos principais óxidos analisados. Esse resultado já era esperado, pois o processo de liofilização não tem energia suficiente para retirar óxidos da amostra. A única variação ocorrida foi no menor valor da perda ao fogo após o processo de liofilização. Como em amostras argilosas, principalmente de bentonitas, existe matéria orgânica, esta poderia ser retirada no processo de liofilização, já que o equipamento atinge praticamente vácuo absoluto.

A Tabela 6 mostra a quantificação dos elementos C, H, e S das amostras de bentonitas sódicas mais e menos ativas antes e após liofilização.

Tabela 6 - Resultados de quantificação dos elementos C, H, e S das amostras em estudo

	Bentonita Sódica Mais Ativa Padrão	Bentonita Sódica Mais Ativa Liofilizada	Bentonita Sódica Menos Ativa Padrão	Bentonita Sódica Menos Ativa Liofilizada
Elementos	% em massa		% em massa	
C	0,2	0,2	0,1	0,2
H	1,6	1,6	1,5	1,6
S	0,5	0,5	0,3	0,3

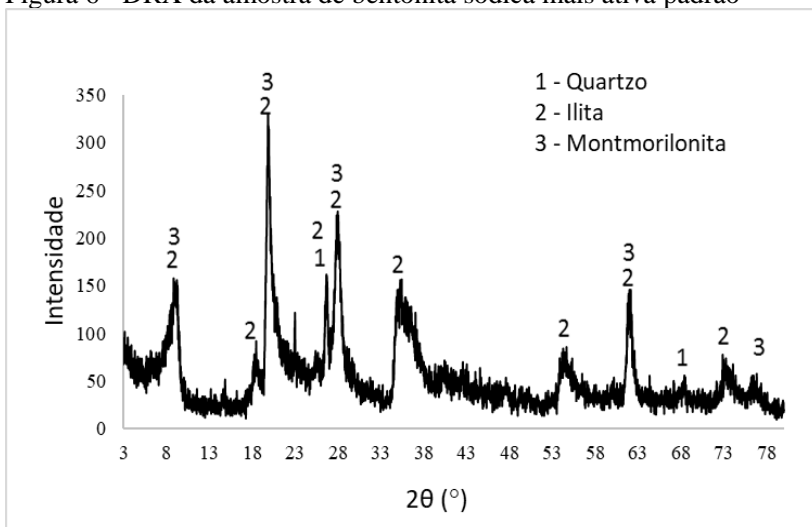
Fonte: Autor, 2016.

Os resultados das análises de absorção atômica não identificaram contaminação por Cd, Zn, Cr, Pb e As em nenhuma das amostras.

5.2 DIFRATOMETRIAS DE RAIOS X

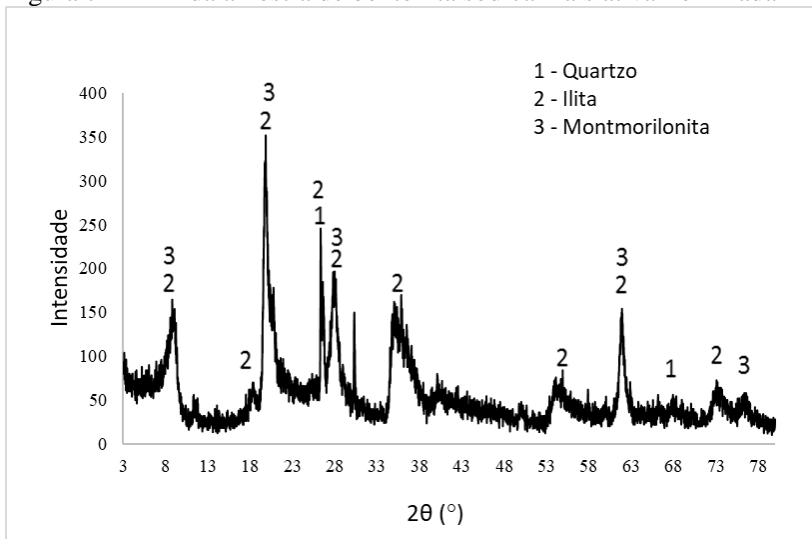
As Tabelas 7 e 8 mostram os resultados de DRX para as amostras de bentonita sódica mais ativa padrão e liofilizada. Essas amostras são constituídas por montmorilonita, illita e quartzo.

Figura 6 - DRX da amostra de bentonita sódica mais ativa padrão



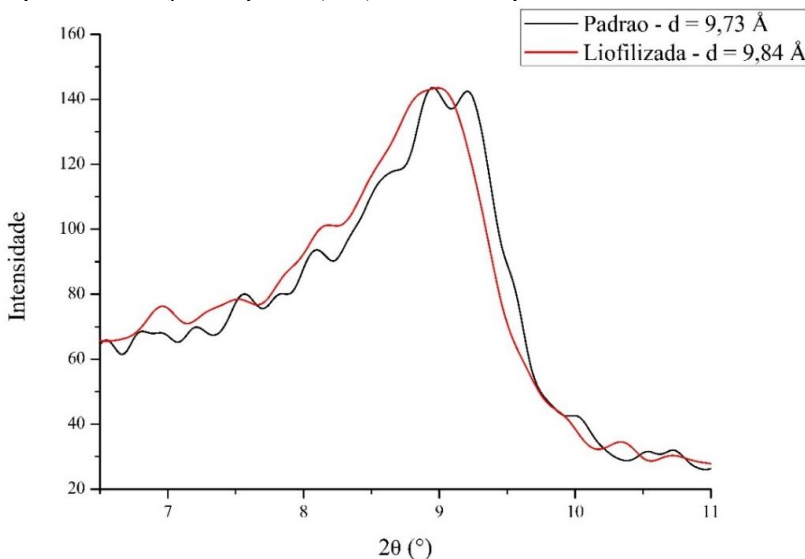
Fonte: Autor, 2016.

Figura 7 - DRX da amostra de bentonita sódica mais ativa liofilizada



Fonte: Autor, 2016.

Figura 8 - DRX das amostras de bentonita sódica mais ativa mostrando o pico de difração do plano (001) da amostra padrão e liofilizada



Fonte: Autor, 2016.

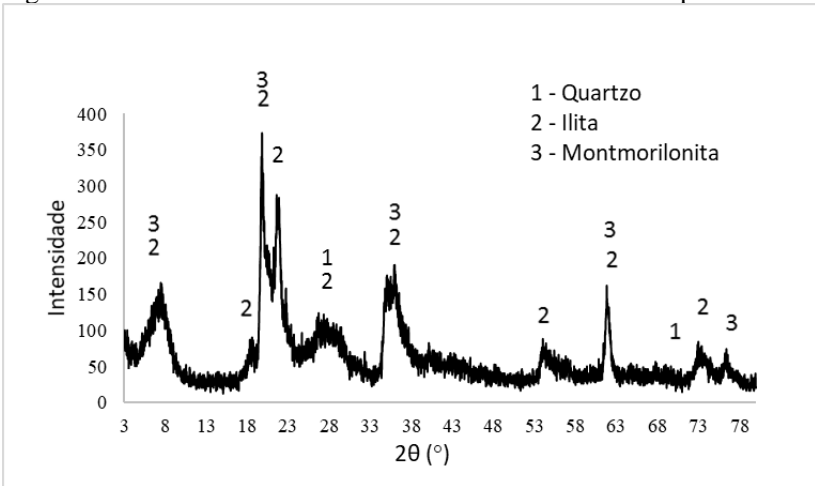
A Figura 8 mostra o pico de difração para o plano (001), onde é possível calcular o espaçamento basal da bentonita por meio da Lei de Bragg (Equação 1) (CALLISTER, 2008). Observa-se que há um pequeno deslocamento do pico para menores ângulos, o que indica um aumento no espaçamento basal, com um deslocamento de $9,73 \text{ \AA}$ da amostra padrão para $9,84 \text{ \AA}$ para a liofilizada.

$$\text{Lei de Bragg: } n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

Onde; n é um número natural, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre planos atômicos e θ é o ângulo de incidência.

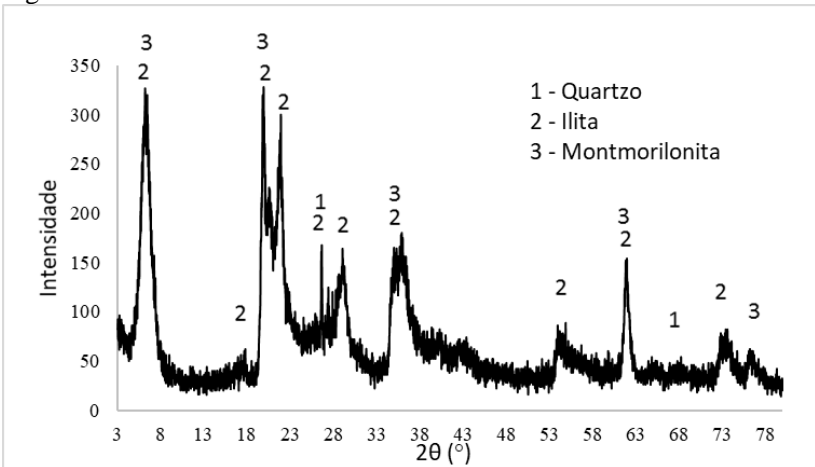
As Figuras 9, 10 e 11 mostram os resultados de DRX para as amostras de bentonita sódica menos ativa padrão e liofilizada. A difração indicou que esta amostra também é constituída por montmorilonita, illita e quartzo.

Figura 9 - DRX da asmotra de bentonita sódica menos ativa padrão



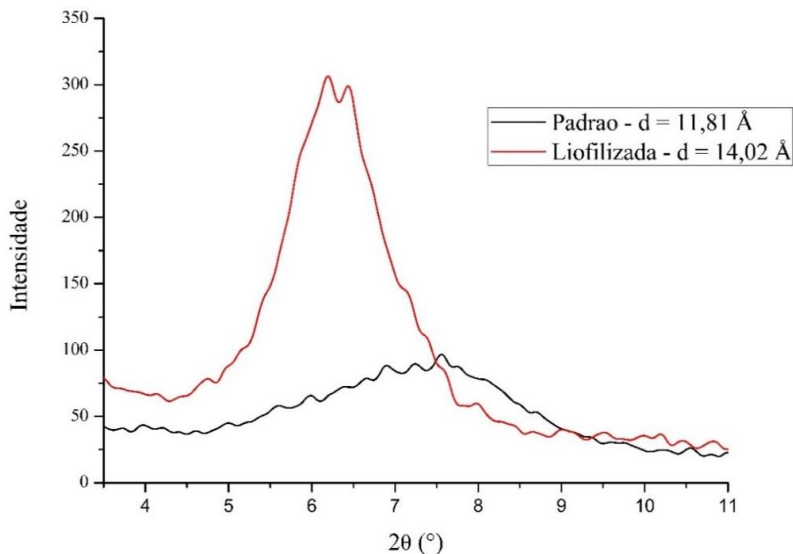
Fonte: Autor, 2016.

Figura 10 - DRX da asmotra de bentonita sódica menos ativa liofilizada



Fonte: Autor, 2016.

Figura 11 - DRX das amostras de bentonita sódica menos ativa mostrando o pico de difração do plano (001) da amostra padrão e liofilizada



Fonte: Autor, 2016.

Na Figura 11 é possível observar que o espaçamento basal desta bentonita é maior se comparado a bentonita sódica mais ativa, Figura 8. Além disso, nota-se que também houve uma alteração do espaçamento basal de $11,81 \text{ \AA}$ para a amostra padrão e de $14,02 \text{ \AA}$ para a liofilizada.

5.3 TROCA CATIÔNICA

A Tabela 7 mostra os resultados da análise de troca catiônica para as bentonitas sódicas mais e menos ativas antes e após liofilização.

Tabela 7 - Troca catiônica das bentonitas em estudo antes e após liofilização.

	Bentonita Sódica Mais Ativa Padrão	Bentonita Sódica Mais Ativa Liofilizada	Bentonita Sódica Menos Ativa Padrão	Bentonita Sódica Menos Ativa Liofilizada
Íons	Concentração (meq/100g)		Concentração (meq/100g)	
Na ⁺	83,0	81,0	54,77	51,72
K ⁺	1,1	1,1	0,24	0,25
Mg ²⁺	45,9	47,0	28,81	29,63
Ca ²⁺	21,7	15,3	10,22	10,17
Total	151,7	144,4	94,04	91,77

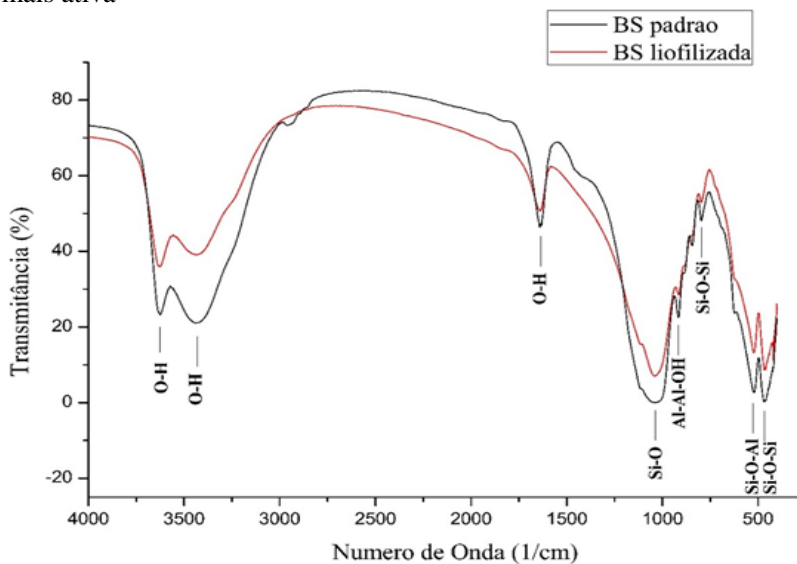
Fonte: Autor, 2016.

Verifica-se que a amostra de bentonita sódica mais ativa padrão possui CTC em torno de 152 meq/100g de argila com uma boa quantidade de sódio trocável, sendo este valor bem maior em comparação ao cálcio. Dessa forma, é possível afirmar que a amostra em questão se trata de uma bentonita sódica. A outra amostra, com valor menor de CTC total, pode ser considerada uma bentonita sódica menos ativa, já que possui um menor valor de troca do cátion sódio. As duas análises são típicas de argilas bentoníticas.

5.4 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA COM FTIR ACOPLADO

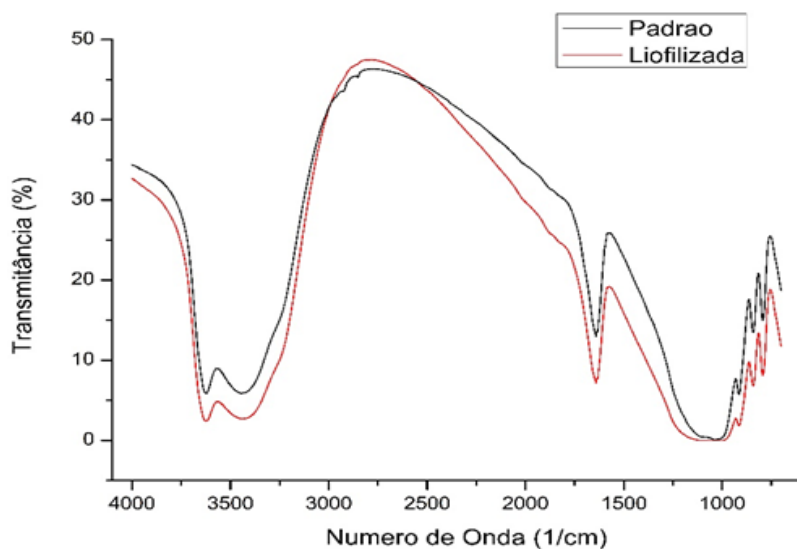
As Figuras 12 e 13 mostram os espectros de FTIR para as amostras de bentonita sódica mais ativa e menos ativa. As bandas de transmitância observadas entre 3.000 e 3.700 cm⁻¹ são características de grupos OH. A banda presente em 1.632 cm⁻¹ corresponde a deformação dos grupos OH de água. A banda presente em 1.035 cm⁻¹ é característica da vibração da ligação Si-O na lamela. A banda presente em 916 cm⁻¹ é característica de ligações Al-Al-OH. Em 796 cm⁻¹ e 463 cm⁻¹ são observadas as vibrações de Si-O-Si. A banda presente em 520 cm⁻¹ refere-se à vibração de Si-O-Al, onde Al é um cátion octaédrico (KARIMI e SALEM, 2011; NONES et al., 2015).

Figura 12 - Espectros de FTIR para as amostras de bentonita sódica mais ativa



Fonte: Autor, 2016.

Figura 13 - Espectros de FTIR para as amostras de bentonita sódica menos ativa

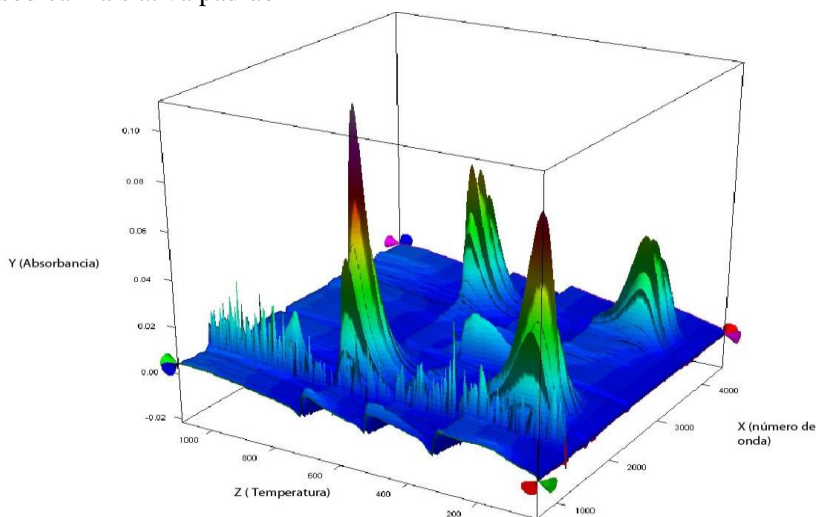


Fonte: Autor, 2016.

Na Figura 12 verifica-se que a bentonita sódica mais ativa liofilizada apresenta uma menor quantidade de OH, ou seja, menos água em relação à amostra padrão, i.e., a liofilização ocasionou uma maior retirada de água em comparação a secagem tradicional em estufa.

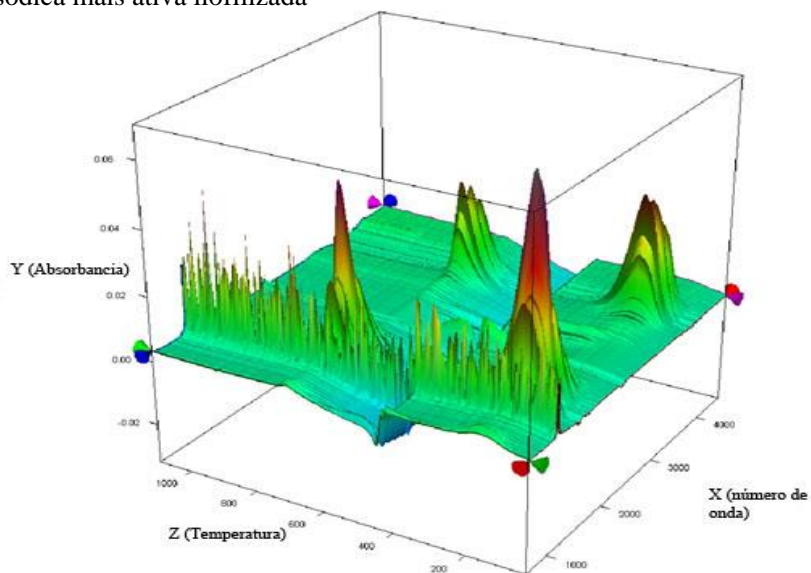
As Figuras 14 e 15 mostram os espectros de FTIR acoplado em diferentes temperaturas para as amostras de bentonita sódica mais ativa padrão e liofilizada.

Figura 14 - Espectros de FTIR acoplado para as amostras de bentonita sódica mais ativa padrão



Fonte: Autor, 2016.

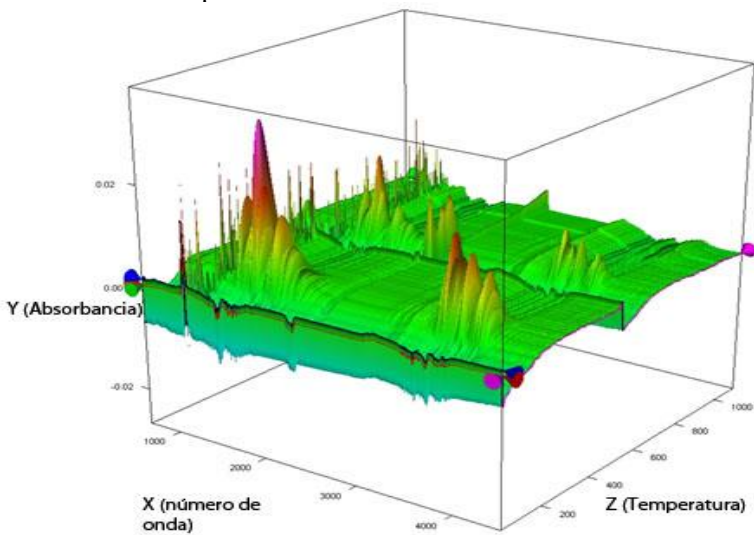
Figura 15 - Espectros de FTIR acoplado para as amostras de bentonita sódica mais ativa liofilizada



Fonte: Autor, 2016.

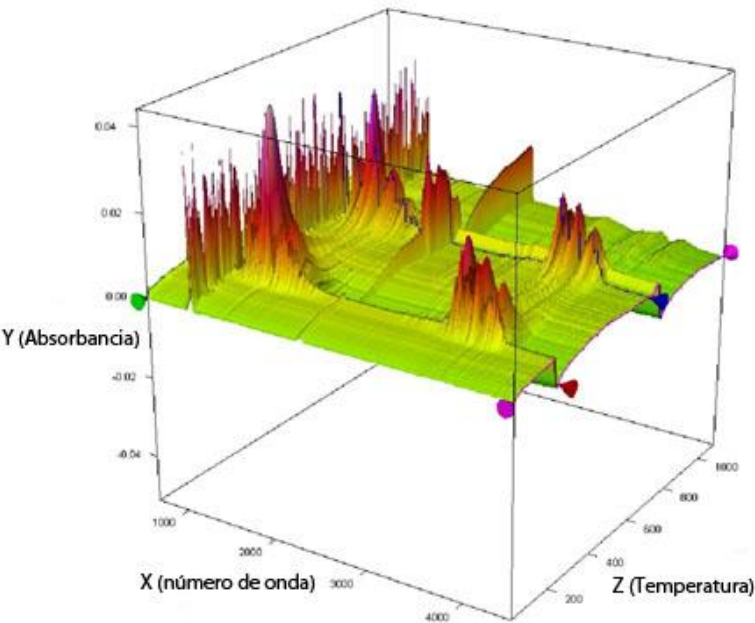
As Figuras 16 e 17 mostram os espectros de FTIR acoplado em diferentes temperaturas para as amostras de bentonita sódica menos ativa padrão e liofilizada.

Figura 16 - Espectros de FTIR acoplado para as amostras de bentonita sódica menos ativa padrão



Fonte: Autor, 2016.

Figura 17 - Espectros de FTIR acoplado para as amostras de bentonita sódica menos ativa liofilizada



Fonte: Autor, 2016.

Com essa análise é possível verificar tanto a presença dos picos de absorção de OH da água presente entre as lamelas da bentonita como também os picos de OH referentes a água de constituição que é liberada em altas temperaturas. Os resultados encontrados foram condizentes com os obtidos na técnica de FTIR convencional.

5.5 CAPACIDADE DE INCHAMENTO

A Tabela 8 mostra os valores da capacidade de inchamento das amostras de bentonitas sódicas mais e menos ativas padrão e liofilizada. Esse ensaio pode ser observado pelas Figuras 16 e 17.

Tabela 8 – Capacidade de inchamento das amostras de bentonita

	Capacidade de Inchamento (mL/2g)
Bentonita Sódica Mais Ativa Padrão	31

Bentonita Sódica Mais Ativa Liofilizada	41
Bentonita Sódica Menos Ativa Padrão	10
Bentonita Sódica Menos Ativa Liofilizada	10

Fonte: Autor, 2016.

É possível observar na Tabela 8 que a capacidade de inchamento da amostra de bentonita sódica mais ativa é maior quando compara à bentonita sódica menos ativa. Isso se deve ao fato de a bentonita sódica mais ativa possuir uma maior CTC com uma grande quantidade de íons Na^+ . Sabe-se que os íons Na^+ ocasionam uma grande hidratação da bentonita (CHATTERJEE, MIZUKAMI e MIYAMOTO, 2005). Além disso, é importante notar que a bentonita sódica mais ativa apresentou um aumento de 32,25% na capacidade de inchamento após a liofilização. Acredita-se que o processo de liofilização possa ter aumentado o espaçamento basal dessa bentonita, observado no DRX (Figura 8) apesar de apresentar menos água como visto no espectro de FTIR (Figura 12).

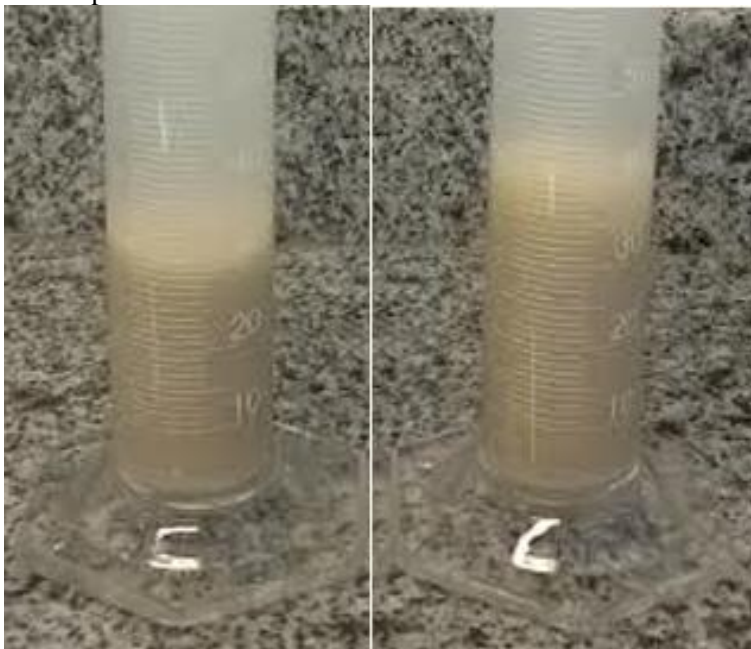
Esse mesmo comportamento não é observado na bentonita sódica menos ativa. Ela apresenta um maior espaçamento basal após a liofilização (Figura 11), porém apresenta mais água no espectro de FTIR (Figura 13). Esse fenômeno está representado nas Figuras 18 e 19, que mostram o resultado do ensaio de inchamento para as amostras de bentonita.

Figura 18 - Capacidade de inchamento da bentonita sódica menos ativa



Fonte: Autor, 2016.

Figura 19 - Capacidade de inchamento da bentonita sódica mais ativa

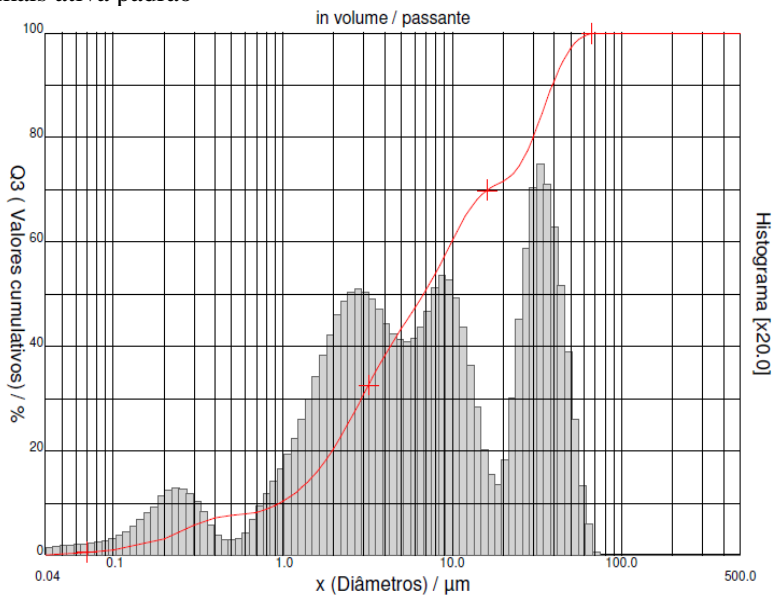


Fonte: Autor, 2016.

5.6 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS LASER

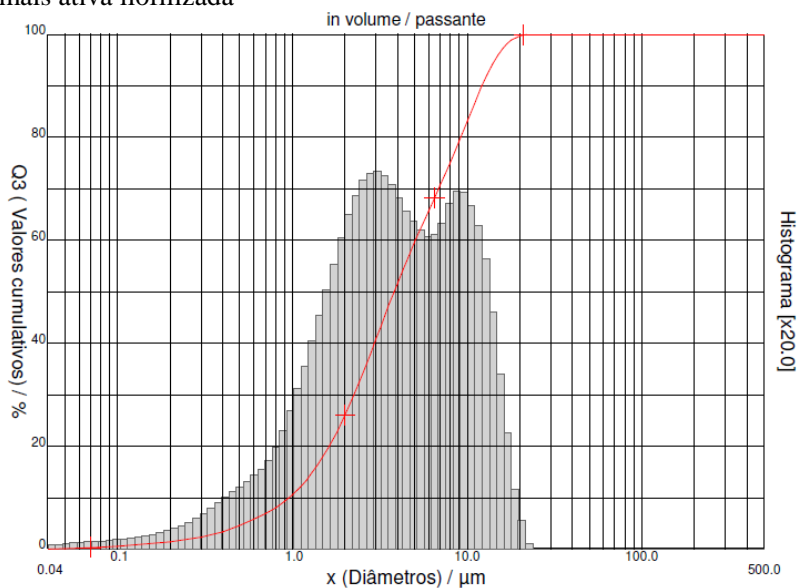
Os resultados da análise de distribuição do tamanho de partícula encontram-se nas Figuras 20 à 23 e na Tabela 9.

Figura 20 - Distribuição do tamanho de partícula da bentonita sódica mais ativa padrão



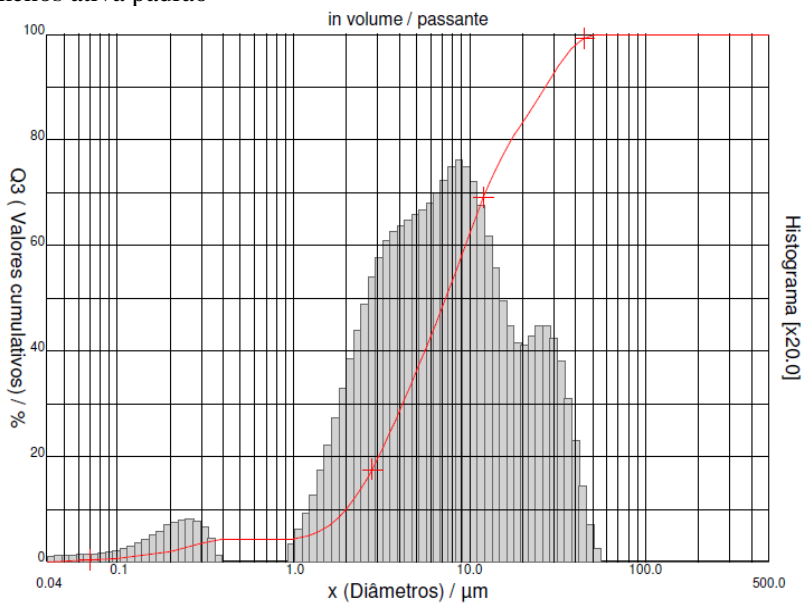
Fonte: Autor, 2016.

Figura 21 - Distribuição do tamanho de partícula da bentonita sódica mais ativa liofilizada



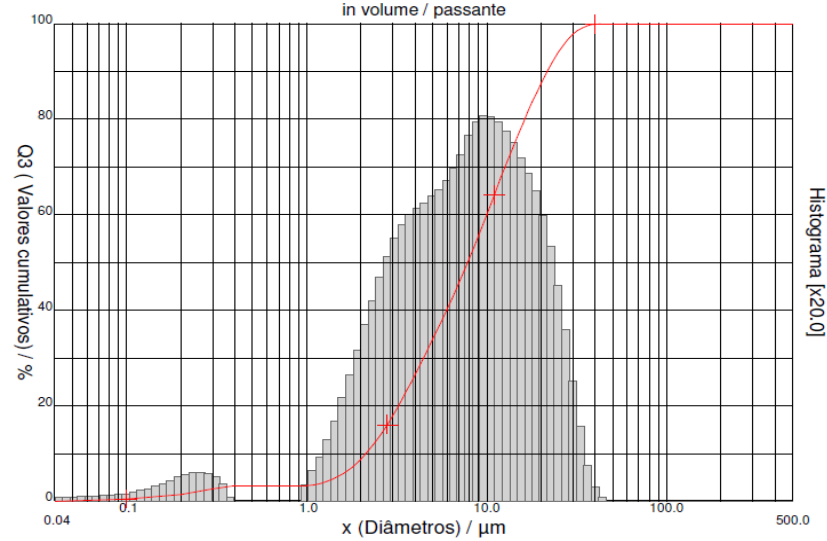
Fonte: Autor, 2016.

Figura 22 - Distribuição do tamanho de partícula da bentonita sódica menos ativa padrão



Fonte: Autor, 2016.

Figura 23 - Distribuição do tamanho de partícula da bentonita sódica menos ativa liofilizada



Fonte: Autor, 2016.

Tabela 9 - Distribuição do tamanho de partícula das amostras de bentonita

	Bentonita Sódica Mais Ativa Padrão	Bentonita Sódica Mais Ativa Liofilizada	Bentonita Sódica Menos Ativa Padrão	Bentonita Sódica Menos Ativa Liofilizada
	Tamanho (μm)		Tamanho (μm)	
D 10	0,9	0,9	2,0	2,1
D 50	6,8	3,8	7,3	7,9
D 90	39,1	12,2	26,9	22,0
D med	14,0	5,4	10,9	10,0

Fonte: Autor, 2016.

A distribuição do tamanho de partícula da bentonita sódica mais ativa mostra que o diâmetro médio das partículas passou de 14,03 μm (padrão) para 5,36 μm após o processo de liofilização. Sabe-se que as

frações argilosas para serem consideradas como tal devem possuir um diâmetro médio inferior a $2\ \mu\text{m}$ (GUGGENHEEIM e MARTIN, 1995). Porém, é importante lembrar que após o processo de liofilização ainda restam em torno de 2 a 3% de umidade residual na amostra. Sendo assim, é possível que ocorra a formação de grânulos. Portanto, devido a grande retirada de umidade do processo de liofilização, acredita-se que houve uma desagregação das partículas causando a diminuição do tamanho médio.

A distribuição do tamanho de partícula da bentonita sódica menos ativa não demonstrou uma diminuição significativa do tamanho médio. Esse resultado corrobora os resultados anteriores de FTIR e DRX, que demonstraram que não houve diminuição da umidade após a liofilização.

5.7 POROSIDADE TOTAL E ÁREA SUPERFICIAL (BET)

A Tabela 10 mostra a porosidade total e o resultado da análise BET que determinou a área superficial de cada amostra.

Tabela 10 – Área superficial e porosidade total das amostras de bentonita

	Área de superfície (m^2/g)	Porosidade total (cc/g)
Bentonita Sódica Mais Ativa Padrão	20,8	$8,2 \times 10^{-2}$
Bentonita Sódica Mais Ativa Liofilizada	18,7	$8,5 \times 10^{-2}$
Bentonita Sódica Menos Ativa Padrão	21,1	$1,0 \times 10^{-1}$
Bentonita Sódica Menos Ativa Liofilizada	18,3	$6,0 \times 10^{-2}$

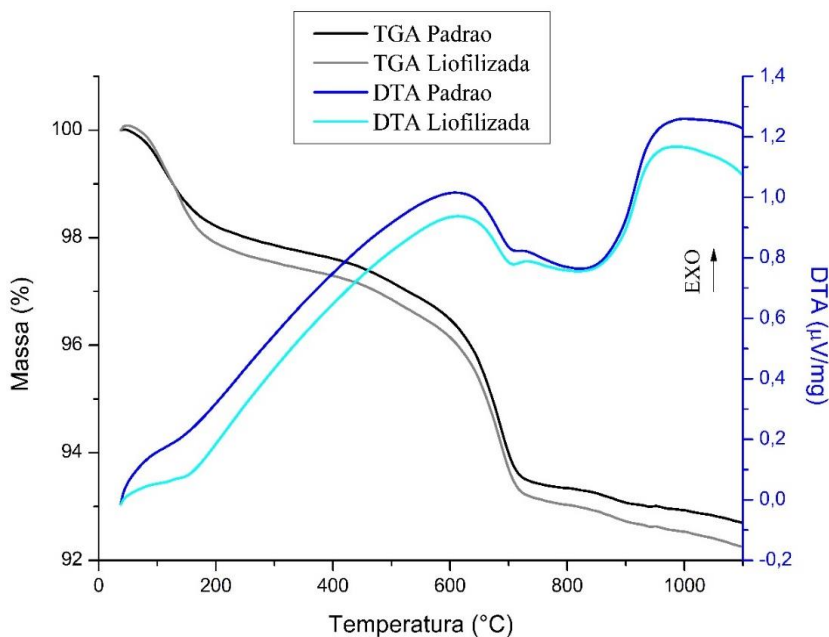
Fonte: Autor, 2016.

Os resultados da Tabela 10 demonstram que não houve diferença significativa na área superficial e porosidade total das amostras, pois os resultados encontram-se na tolerância da incerteza do equipamento.

5.8 ANÁLISES TÉRMICAS

A Figura 24 mostra as análises de DTA/TGA para as amostras de bentonita sódica mais ativa padrão e liofilizada com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

Figura 24 - DTA/TGA das amostras de bentonita sódica mais ativa padrão e liofilizada com taxas de aquecimento de 20°C/min.



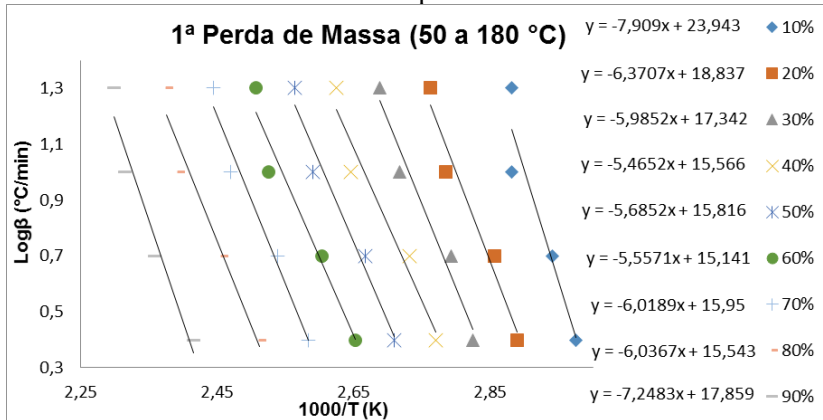
Fonte: Autor, 2016.

A análise de DTA/TG mostra duas regiões distintas de perda de massa que são características de bentonitas. A primeira ocorre entre 50 e 180 °C e refere-se à perda de umidade das amostras. A segunda ocorre em torno de 650°C e corresponde a reação de desidroxilação, onde também é observado um pico endotérmico referente à mesma (CHOO e BAI, 2016).

5.8.1 Estudo Cinético

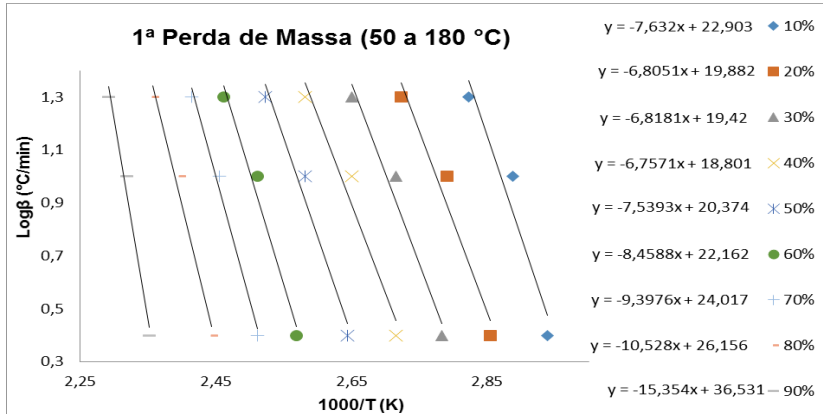
As Figuras 25 a 28 possuem os dados para o cálculo de energia de ativação referente a primeira perda de massa, que ocorre entre 50 e 180 °C e para a segunda perda de massa que ocorre de 600 a 710 °C. A análise foi feita para a bentonita sódica mais ativa padrão (a) e liofilizada (b), com taxas de aquecimento de 2,5 °C/min, 10,0 °C/min e 20,0 °C/min.

Figura 25 - Gráfico para o cálculo de energia de ativação da 1ª perda de massa – Bentonita sódica mais ativa padrão



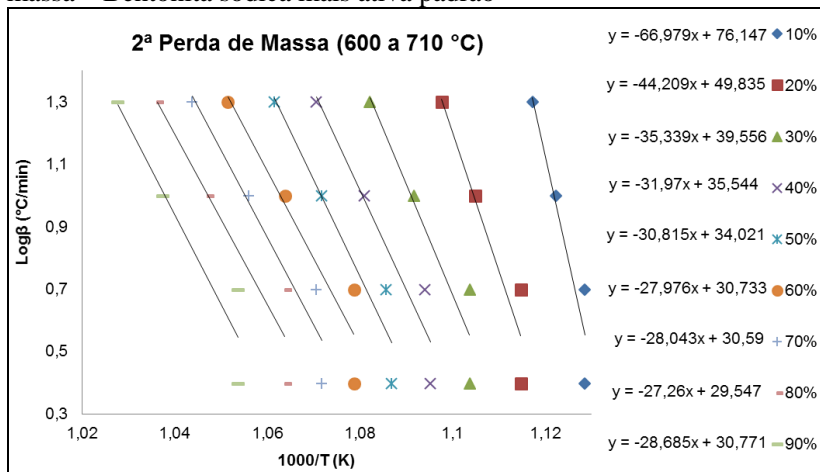
Fonte: Autor, 2016.

Figura 26 - Gráfico para o cálculo de energia de ativação da 1ª perda de massa – Bentonita sódica mais ativa liofilizada



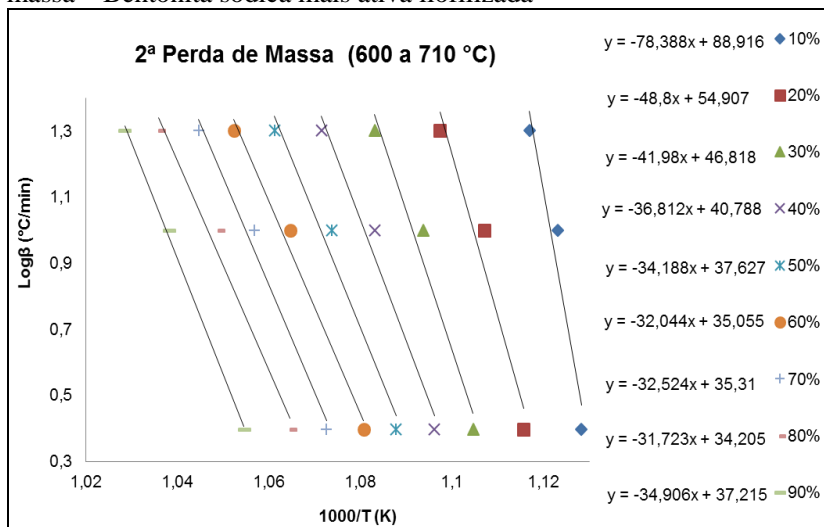
Fonte: Autor, 2016.

Figura 27 - Gráfico para o cálculo de energia de ativação da 2ª perda de massa – Bentonita sódica mais ativa padrão



Fonte: Autor, 2016.

Figura 28 - Gráfico para o cálculo de energia de ativação da 2ª perda de massa – Bentonita sódica mais ativa liofilizada



Fonte: Autor, 2016.

As Tabelas 11 e 12 apresentam os resultados das energias de ativação para a bentonita sódica mais ativa padrão e liofilizada na primeira e segunda perda de massa.

Tabela 11 - Energia de ativação da 1ª perda de massa – Bentonita sódica mais ativa

1ª Perda - Padrão		1ª Perda - Liofilizada	
Conversão	Ea [kJ/mol]	Conversão	Ea [kJ/mol]
10%	65,7554	10%	63,4524
20%	52,9660	20%	56,5776
30%	49,7610	30%	56,6857
40%	45,4377	40%	56,1785
50%	47,2668	50%	62,6817
60%	46,2017	60%	70,3265
70%	50,0411	70%	78,1316
80%	50,1891	80%	87,5298
90%	60,2624	90%	127,6532
100%		100%	
Ea médio	50,0411	Ea médio	63,4524
[kJ/mol]		[kJ/mol]	

Fonte: Autor, 2016.

Tabela 12 - Energia de ativação da 2ª perda de massa – Bentonita sódica mais ativa

2ª Perda - Padrão		2ª Perda - Liofilizada	
Conversão	Ea [kJ/mol]	Conversão	Ea [kJ/mol]
10%	556,8634	10%	651,7178
20%	367,5536	20%	405,7232

30%	293,8084	30%	349,0217
40%	265,7986	40%	306,0550
50%	256,1959	50%	284,2390
60%	232,5925	60%	266,4138
70%	233,1495	70%	270,4045
80%	226,6396	80%	263,7450
90%	238,4871	90%	290,2085
100%		100%	
Ea médio		Ea médio	
[kJ/mol]	256,1959	[kJ/mol]	290,2085

Fonte: Autor, 2016.

Os resultados da Tabela 11, referente a primeira perda de massa, demonstraram que houve um acréscimo na energia de ativação da bentonita mais ativa padrão para a liofilizada de aproximadamente 126 %, enquanto para a segunda perda de massa, conforme a Tabela 12, esse acréscimo foi de aproximadamente 113%.

5.9 ANÁLISE MICROBIOLÓGICA

A Tabela 13 contém os resultados da análise microbiológica de contagem total de bactérias mesófilas aeróbias das amostras de bentonita sódica mais ativa e menos ativa, padrão e liofilizada.

Tabela 13 - Análise microbiológica de contagem total de bactérias mesófilas aeróbias.

	Contagem total (UFC/g)
Bentonita sódica mais ativa padrão	40
Bentonita sódica mais ativa liofilizada	50
Bentonita sódica menos ativa padrão	270
Bentonita sódica menos ativa liofilizada	30

Fonte: Autor, 2016.

Segundo a ANVISA, a contagem de microrganismos mesófilos aeróbios totais não deve ultrapassar um valor de 500 UFC/g para produtos de uso infantil, para área dos olhos e que entram em contato com mucosas, ou de 5.000 UFC/g para demais produtos cosméticos (Brasil, 1999). Sendo assim, as bentonitas analisadas antes e após o processo de liofilização estão aptas para utilização em cosméticos segundo as normas estabelecidas pela ANVISA.

6 CONCLUSÃO

Após análise dos resultados e verificação dos objetivos do trabalho, concluiu-se que:

As propriedades químicas, físicas e biológicas das bentonitas foram determinadas antes e após o processo de liofilização. A principal variação ocorreu no índice de inchamento da bentonita sódica mais ativa, que teve um incremento de 32% em valores relativos, passando de 31 mL/2 g para 41 mL/2 g; o que indica sua possível utilização em processos de produtos com alto valor agregado, como o setor de cosméticos por ser umas das propriedades principais e mais importante para esse setor, que absorveria o custo da liofilização.

As propriedades, de uma maneira geral, não tiveram seus valores alterados significativamente. O deslocamento do pico no DRX da bentonita sódica menos ativa indica um aumento na distância entre planos cristalinos de 11^a para 14^a, decorrente da maior quantidade de água presente em sua estrutura, de acordo com o espectro de FTIR. Para a bentonita sódica mais ativa não houve um incremento significativo da distância entre planos cristalinos, pois apresenta uma menor quantidade de água segundo o espectro de FTIR.

Os resultados indicaram uma baixa contaminação para o ensaio de contagem total de bactérias mesófilas aeróbias, abaixo das normas ANVISA para contaminações para cosméticos. Os valores não permitem concluir sobre a diminuição da contagem de bactérias após o processo de liofilização.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuação do trabalho é proposto:

- Avaliar o efeito do processo de liofilização sobre contaminação microbológica em bentonitas para utilização em cosméticos.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS: **ASTM D5890-11**. Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners. 2011. 7p.

ARAÚJO A. L. DE M., **Polpa de Jambolão (*Syzygium cumini*) Desidratada por Liofilização e Secagem Em Leito De Jorro: Caracterização Físico-Química e Funcional E Impacto Da Secagem** (2014), Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

BARBANTI D.; D’ORAZIO, M.; VERSARI, A. The Use of Bentonite as a Moisture Regulating System 1. Study on Some Sorption Properties of Bentonites for their Potential use in Food Technology. **Journal of Food Engineering**, V. 33, p. 193-206, 1997.

Brasil, 1999. Resolução RDC N° 481, de 23 de setembro de 1999. **Estabelece os Parâmetros de Controle Microbiológico para Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 27 de set. 1999. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

BOYLU F. Optimization of foundry sand characteristics of soda-activated calcium bentonite. **Applied Clay Science**. v. 52. p. 104–108, 2011

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CARRETERO, M. Isabel. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. **Journal of Applied Clay Science**. v. 21. p. 155-163, 2002.

CHATTERJEE, A.; MIZUKAMI, F.; MIYAMOTO, A. Effect of exchangeable cation and hydration layer on the swelling property of 2:1 dioctahedral smectite clay—a periodic density functional study. **Nanoporous Mater IV Proc 4th Int Symp Nanoporous Mater**. v. 156. p. 335–42, 2005.

CHOO, Ko Yeon; BAI, Kang. The effect of the mineralogical composition of various bentonites on CEC values determined by three different analytical methods. **Applied Clay Science**. v. 126, p. 153-159. 2016.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Sumário Mineral – 2015**. 35^a ed. Brasília: DNPM/MME, 2016. Disponível em: <file:///C:/Users/usuario/MESTRADO/Disserta%C3%A7%C3%A3o%20Argila/sumario-mineral-2015.pdf>. Acesso em 10 jun. 2016.

DIXON, J. B.; KANNEWISCHER, I.; TENORIO ARVIDE, M. G.; BARRIENTOS VELAZQUEZ, A. L. Aflatoxin sequestration in animal feeds by quality-labeled smectite clays: An introductory plan. **Applied Clay Science**. v. 40, p. 201–208, 2008.

DOLZ M., JIMÉNEZ J., HERNÁNDEZ M. JESÚS, DELEGIDO J., Flow and thixotropy of non-contaminating oil drilling fluids formulated with bentonite and sodium carboxymethyl cellulose. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v. 57, p. 294–302, 2007.

FAVERO, J. DA S.; PARISOTTO-PETERLE, J.; WEISS-ANGELIB, V.; BRANDALISE, R. N.; GOMES, L. B.; BERGMANN, C. P.; SANTOS DOS, V.; Physical and chemical characterization and method for the decontamination of clays for application in cosmetics. **Applied Clay Science**. v. 124–125, p. 252–259, 2016.

GIESE, R. F., VAN OSS C. J. Colloid and surface properties of clays and related minerals, Marcel Dekker, Inc, New York, 2002

GARCIA L. P., **Liofilização aplicada a alimentos** (2009), Trabalho acadêmico (Bacharelado em Química de Alimentos) da Universidade Federal de Pelotas.

GONG Z., LIAO L., LV G., WANG X., A simple method for physical purification of bentonite. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 294–300, 2016.

GRIM, R. E. **Bentonites: geology, mineralogy, properties and uses**. Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1978.

GUGGENHEIM, Stephen; MARTIN, R.T. Definition of clay and clay mineral: Joint report of the aipea nomenclature and cms nomenclature committees. **Clays and Clay Minerals**. v. 43(2). p. 255-256, 1995.

HARVEY, C.C.; MURRAY, H.H. Industrial clays in the 21st century: A perspective of exploration, technology and utilization. **Applied Clay Science**. v. 11(5-6). p. 285-310, 1997.

HOANG-MINH, Thao; LE, Thi Lai; KASBOHM, Jörn; GIERÉ, Reto. Substituting non-natural agents in UV-protection cream by a mixture of clay with *Ganoderma pfeifferi* extract. **Journal of Applied Clay Science**. v. 53. p. 66-72, 2011.

JEENPADIPHAT S., TUNGASMITA D. N., Esterification of oleic acid and high acid content palm oil over an acid-activated bentonite catalyst. **Applied Clay Science**. v. 87, p. 272–277, 2014.

JIANG, G.-P.; YANGA, J.-F.; GAO, J.-Q.; NIIHARA, K. Characterization of porous silicon nitride ceramics using bentonite as binder and sintering additive. **Materials Characterization**. v. 60, p. 456–460, 2009.

KASPER J. C., WINTER G., FRIESS W. Recent advances and further challenges in lyophilization. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**. V. 85, p. 162–169, 2013.

KARAKAYA, M. Ç.; KARAKAYA, N.; BAKIRB, S. Some properties and potential applications of the Na- and Ca-bentonites of ordu (N.E. Turkey). **Applied Clay Science**. v. 54, p. 159–165, 2011.

KARIMI, L.; SALEM, A. The role of bentonite particle size distribution on kinetic of cation exchange capacity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 17. p. 90–5. 2011.

KOMADEL, P. Acid activated clays: Materials in continuous demand. **Applied Clay Science**, 2016, doi:10.1016/j.clay.2016.05.001.

LIVESCU, S. Mathematical modeling of thixotropic drilling mud and crude oil flow in wells and pipelines — A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v.98–99, p. 174–184, 2012.

MATTIOLI, M.; GIARDINI, L.; ROSELLI, C.; DESIDERI, D. Mineralogical characterization of commercial clays used in cosmetics and possible risk for health. **Applied Clay Science**. v. 119, p. 449–454, 2016.

MORONTA, A.; LUENGO, J.; RAMÍREZA, Y.; QUIÑÓNEZ, J.; GONZÁLEZA, E.; SÁNCHEZA, J. Isomerization of *cis*-2-butene and *trans*-2-butene catalyzed by acid- and ion-exchanged smectite-type clays, **Applied Clay Science**. v. 29, p. 117–123, 2005.

MURRAY, C. N.; RILEY, J. P.; WILSON, T. R. S. The Solubility of gases in distilled water and sea Water – I. Nitrogen. **Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts**. v. 16. p. 297-310. 1969.

MURRAY H.H., **Applied Clay Mineralogy Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-sepiolite, and Common Clays**. Elsevier Science, U.S.A., 2007.

NONES, J.; NONES, J.; RIELLA, H.G.; KUHNEN, N.C.; TRENTIN, A. Bentonite protects neural crest stem cells from death caused by aflatoxin B1. **Applied Clay Science**. v. 104. p. 119–27. 2015.

NONES, J., RIELLA, H. G.; TRENTIN, A. G.; NONES, J. Effects of bentonite on different cell types: A brief review. **Applied Clay Science**. v. 105–106, p. 225–230, 2015.

PUSCH, R. **Bentonite Clay**, Taylor & Francis Group, New York, 2015.

ROSSMAN, F. GIESE CAREL J. VAN OSS. **Colloid And Surface Properties Of Clays And Related Minerals**, Marcel Dekker, Inc.: New York, 2002.

SABAH, E.; ÇINAR, M.; ÇELIKC, M.S. Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of β -carotene on acid-activated sepiolite. **Food Chemistry**. v. 100, p. 1661–1668, 2007.

TEMRAZ, M. G.; HASSANIEN, I. Mineralogy and rheological properties of some Egyptian bentonite for drilling fluids, **Journal of Natural Gas Science and Engineering**. v. 31, p. 791–799, 2016.

TERRONI H. C., DE JESUS J. M., ARTUZO L. T., VENTURA L. V., SANTOS R. F., DAMY-BENEDETTI P. de C. **Liofilização**, Revista Científica Unilago, V. 1, 2013.

TERZIĆ, A.; PEZO, L.; MITIĆ, V. V. Optimization of drying through analytical modeling: clays as bonding agents in refractory materials, **Ceramics International**. v.42, p. 6301–6311, 2016.

VALENTI, D.M.Z.; SILVA, J.; TEODORO, W. R.; VELOSA, A. P.; MELLO, S. B. V. Effect of topical clay application on the synthesis of collagen in skin: an experimental study. **Clinical and Experimental Dermatology**. v. 37. p. 164-168, 2012.

VIEIRA A. P., NICOLETI J. F., TELIS V. R. N. **Liofilização de fatias de abacaxi: avaliação da cinética de secagem e da qualidade do produto**, Braz. J. Food Technol., V. 15, p. 50-58, 2012.

VILLAR, M.V.; GÓMEZ-ESPINA, R.; GUTIÉRREZ-NEBOT, L. Basal spacings of smectite in compacted bentonite, **Applied Clay Science**. v. 65–66, p. 95–105, 2012.

WEISS, R.F. The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. **Deep Sea Research of Oceanography Abstracts**. v. 17(4), p. 721–35, 1970.

ZHIRONG, L.; UDDIN MD., A.; ZHANXUE, S. FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 79, p. 1013–1016, 2011.